

**Darstellung
von (a,e)-Dibenzocyclooctatetraen und
seiner Derivate in 2,3,8,9-Stellung**

von
Rainer Gras
aus
Leipzig

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung von (a,e)-Dibenzocyclooctatetraen und seiner Derivate in 2,3,8,9-Stellung

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Rainer Gras

aus

Leipzig

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 1969

Dekan: Professor Dr. F. Tichy
Erstberichterstatter: Professor Dr. H. J. Bestmann
Zweitberichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser
Arbeit und die ständige Unterstützung
durch wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von September 1967 bis Juli 1969 im Institut
für Organische Chemie II an der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
A) EINLEITUNG	1
B) ALLGEMEINER TEIL	
I. Allgemeine Überlegungen zur Bildung mittlerer Ringe	2
II. 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen	3
III. Konformation des 1,2,5,6-Dibenzo- cyclooctatetraen	7
IV. Phosphinalkylene	
1. Struktur und Reaktivität	9
2. Darstellung von Phosphinalkylenen	10
3. Reaktionen der Phosphinalkylene	11
4. Prinzip der Umylidierung	12
5. C-Acylierung von Phosphinalkylenen	13
6. Pyrolyse von stabilen Triphenyl- phosphin-acylalkylenen	14
7. Wittig-Reaktion	15
8. Autoxidation von Phosphinalkylenen	18
C) EIGENE ARBEITEN	
I. 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen	
1.1. 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien	20
1.2. 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5- cyclooctadien	21
1.3. Dehydrobromierung von 3,7-Dibrom- 1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien	22
2.1. Darstellung des o-Methyl-benzyliden- triphenylphosphoran und dessen Um- setzung mit o-Toluylsäurechlorid	25
2.2. Pyrolyse des o-Toluyl-o-tolyl- triphenylphosphinmethylen	27

	<u>Seite</u>
2.3. Partielle Hydrierung des o,o'-Dimethyltolan	28
2.4. Bromierung des cis-o,o'-Dimethyl- stilben mit N-Bromsuccinimid	30
3.1. Umsetzung von o,o'-Dimethyltolan mit N-Bromsuccinimid	32
3.2. Hydrierung des Tolan-o,o'-bis- (methyl-triphenylphosphoniumbromid)	33
4.1. Reaktion des o,o'-Bis-(brommethyl)- tolan mit dem Silbersalz der Trifluoressigsäure	35
4.2. Verseifung des Bis-trifluoressig- säureesters des o,o'-Bis-(hydroxy- methyl)-tolan	37
4.3. Partielle Hydrierung des o,o'- Bis-(hydroxymethyl)-tolan	37
4.4. Umsetzung von cis-o,o'-Bis- (hydroxymethyl)-stilben mit PBr_3	38
5. Umsetzung von (o-Brommethyl- benzyl)-triphenylphosphoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat mit nach- folgender Verseifung	39
6. Umsetzung von o-Xylylenbromid mit Kaliumamid	45
7. Umsetzung von 3,7-Dibrom-1,2,5,6- dibenz-1,5-cyclooctadien mit Triphenylphosphin in abs. Dimethyl- formamid	46
8. Dehydrierung des 1,2,5,6-Dibenz- 1,5-cyclooctadien	51
II. 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclo- octadien	
1. Umsetzung von 2,3-Dimethyl- butadien-1,3 mit Acetylendicarbon- säuredimethylester	52
2. 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethyl- ester	53
3. 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5- dimethylbenzol	54
4. 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5- dimethylbenzol	55

	<u>Seite</u>
5. Dimerisierung von 1,2-Bis-(brom-methyl)-4,5-dimethylbenzol	56
5.1. Bromierung des 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien	60
III. 2,3,8,9-Tetracarbmethoxy-(a,e)-dibenzo-cyclooctadien	
1. Bromierung des 4,5-Dimethyl-phthal-säuredimethylester	62
2. Dimerisierung des 4,5-Bis-(brom-methyl)-phthalsäuredimethylester	63
IV. Derivate des 1,2,5,6-Dibenzocyclo-octatetraen	
1. 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol	66
2. 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd	67
3. 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen	72
4. 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicarb-äthoxy-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen	74
5. 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzo-cyclooctatetraen-6,11-dicarbonsäure	76
V. Umsetzungen mit 1,2,4,5-Tetramethylbenzol	
1. Bromierung zum 1,2,4,5-Tetra-(brom-methyl)-benzol und anschließende Wurtz-Fittig-Reaktion	79
2. Umsetzung des Durol-1,2,4,5-tetra-kis-(triphenylphosphoniumbromid) zum Ylid und anschließende Autoxidation	80
3. Oxidation mit Perjodat	81
4. Umsetzung des Durol-1,2,4,5-tetrakis-(triphenylphosphonium-bromid) mit o-Phthalaldehyd, o-Toluylaldehyd und Benzaldehyd	83
VI. Ausblick.	87
D) EXPERIMENTELLER TEIL	93
E) ZUSAMMENFASSUNG	133

A) E I N L E I T U N G

Der vorliegenden Arbeit liegt die Absicht zugrunde, Methoden für die Darstellung eines 2,3,8,9-tetra-substituierten (a,e)-Dibenzocyclooctatetraen zu finden. Dieses substituierte (a,e)-Dibenzocyclooctatetraen soll die Grundlage bilden für weitere Synthesen mit dem Ziel eines in sich geschlossenen polycyclischen Ringsystems.

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit Versuchen, die bereits bekannten Synthesen zu verbessern und darüber hinaus neue Wege zu finden.

Im zweiten Teil werden die neuen 2,3,8,9-tetra-substituierten (a,e)-Dibenzocyclooctadiene und die (a,e)-Dibenzocyclooctatetraene behandelt.

B) ALLGEMEINER TEIL

I. Allgemeine Überlegungen zur Bildung mittlerer Ringe

Eine besondere Gruppe der alicyclischen Verbindungen bilden die mittleren Kohlenstoffringe mit acht bis zwölf Gliedern, deren Verhalten oft von dem der normalen und großen Ringe abweicht. Auffallend ist vor allem ihre geringe Bildungstendenz.

Sie weisen eine konformative Spannung (Pitzer-Spannung) auf, die durch die sterische Wechselwirkung zwischen benachbarten Wasserstoffatomen hervorgerufen wird. Diesen ist es nicht immer möglich, auf Lücke zu stehen. Weiterhin muß man die gegenseitige Behinderung nicht benachbarter Wasserstoffatome über den Ring hinweg (Prelog-Spannung) beachten. Dieser Effekt tritt besonders beim Neun- und Zehnrings hervor. Die trans-annularen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome bewirken anomale Reaktionen¹⁾.

Die Darstellung der mittleren Ringe führt trotz Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips²⁾ nur zu geringem Erfolg. Erst der Acyloin-Ringschluß nach V. Prelog³⁾ und M. Stoll⁴⁾ überwindet diesen Widerstand in der Bildung der mittleren Ringe. Bei der Umsetzung geeigneter Diester mit Natrium werden die reaktiven Endgruppen in ihrer Beweglichkeit durch Adsorption an der Oberfläche des Metalls eingeschränkt.

1) R.Huisgen, Angew.Chem. 69, 341-343 (1957).

2) K.Ziegler, H.Eberle und H.Ohlinger, Liebigs Ann.Chem. 504, 94 (1933).

3) V.Prelog, L.Frenkiel, M.Kobelt und P.Barmann, Helv.Chim.Acta 30, 1741 (1947).

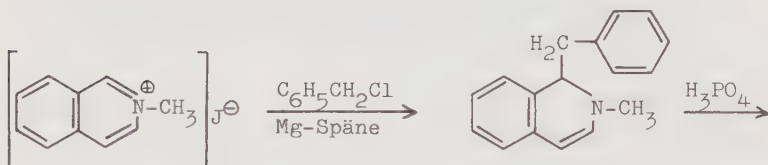
4) M.Stoll und J.Hulstkamp, Helv.Chim.Acta 30, 1815 (1947).

Eine weitere Möglichkeit, die Beweglichkeit der Kohlenstoffkette einzuschränken, besteht in der Einführung starrer Gruppen⁵⁾, wie z.B. Benzo- oder Phenylengruppen. Das erweist sich als besonders günstig bei der Cyclisierung von o- (oder auch m-) disubstituierten Benzolderivaten in einer Wurtz-Fittig-Reaktion^{6,7,8,9)}. Diese Methode wird auch in der vorliegenden Arbeit angewendet.

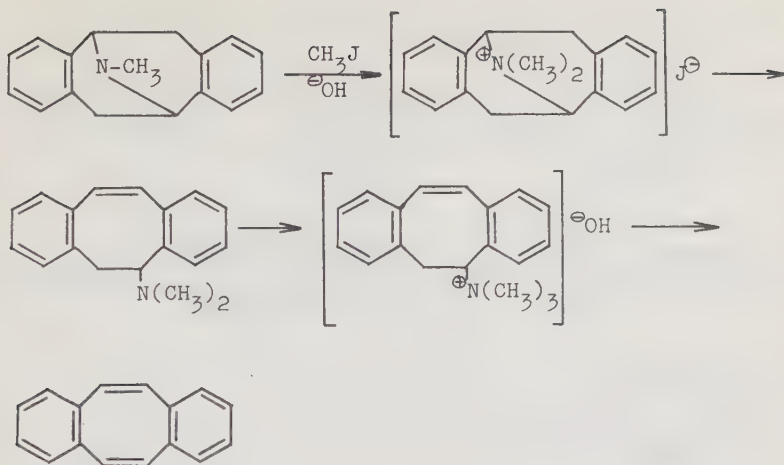
II. 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen

Die Synthese des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen wurde von mehreren Arbeitskreisen auf verschiedenen Wegen erreicht:

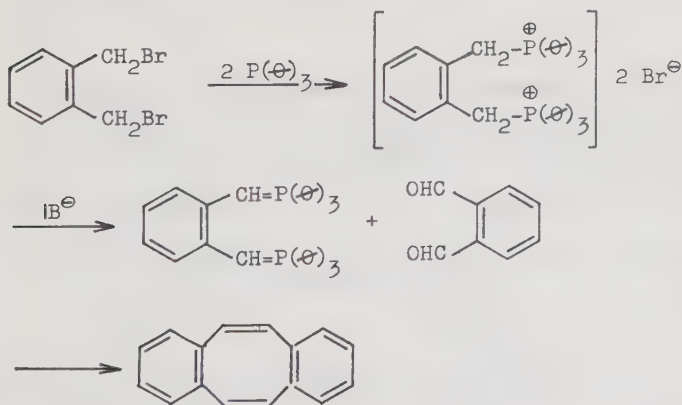
- 1) G.Wittig und Mitarbeiter¹⁰⁾ gehen u.a. von einem Isochinolinderivat aus:



-
- 5) W.Baker, J.Mc.Omic und W.D.Ollis, J.chem.Soc. 200, (1951).
 6) W.Baker, R.Banks, D.Ryan und F.G.Mann, J.chem.Soc. 27 (1945).
 7) W.Baker, J.Mc.Omic und J.M.Norman, J.chem.Soc. 1114 (1951).
 8) E.Müller und G.Röscheisen, Chem.Ber. 90, 543-547 (1957).
 9) W.Jenny und K.Burri, Chimica 20, 403 (1966).
 10) G.Wittig, H.Tenhaeff, W.Schoch und G.König, Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951).

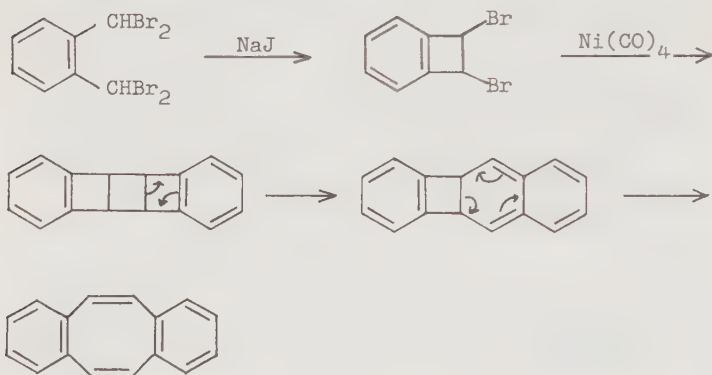


2) C.E.Griffin et.al.¹¹⁾ legen ihrer Synthese eine intermolekulare Wittigreaktion zugrunde:



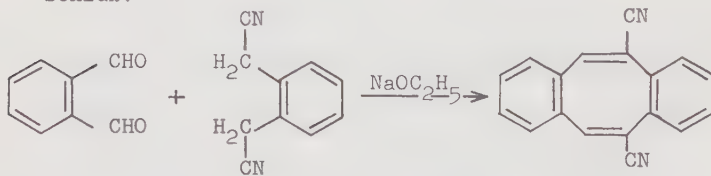
11) C.E.Griffin und J.A.Peters, J.org.Chem. 28, 1715 (1963).

- 3) M.Avram et.al.¹²⁾ benutzen als Ausgangsstoff
 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-o-xylol:



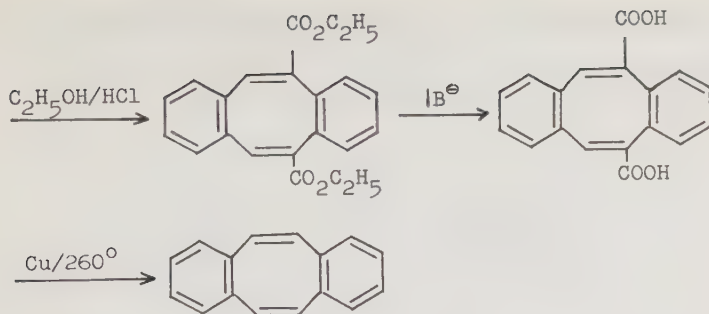
Diese Reaktion verläuft über ein instabiles o-chinoides System, das sich dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in das 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen umwandelt.

- 4) L.F.Fieser und M.M.Pechet¹³⁾ gelangen durch Kondensation des o-Phthalaldehyd mit o-Phenylendiäcytonitril in Gegenwart von Natriumäthylat zum Ringschluß:

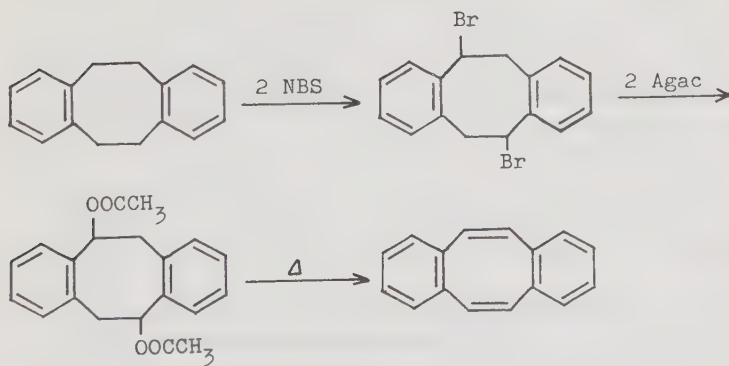


12) M.Avram, D.Dinu, G.Matescu und C.D.Nenitzescu, Chem.Ber. 93, 1789 (1960).

13) L.F.Fieser und M.M.Pechet, J.Amer.chem.Soc. 68, 2577 (1946).



5) A.C.Cope et.al.¹⁴⁾ kommen über die vier folgenden Stufen zum Ziel:



14) A.C.Cope und S.W.Fenton, J.Amer.chem.Soc. 73, 1668 (1951).

III. Konformation des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen

Eingehende Strukturuntersuchungen^{15,16)} beweisen, daß das Cyclooctatetraen in der Wannenform vorliegt:



Während NMR-, Raman- und IR-Spektrum sowie die Röntgenstrukturanalyse die Wannenkonfiguration vermuten lassen, kann sie durch Elektronenbeugung eindeutig bewiesen werden.

Das Molekül ist spannungsfrei, da jede der vier cis-verknüpften Doppelbindungen eine normale planare Anordnung einzunehmen vermag. Die Doppelbindungen stehen nur formal in Konjugation zu einander und sind in der Lage zu fluktuieren, wie F.A.C.Anet¹⁷⁾ und J.D.Roberts¹⁸⁾ mit Hilfe von NMR-Spektren zeigen.

Aufgrund der Wannenform kommt es zu keiner Überlappung der π -Orbitale. Es besteht keine Tendenz zur Delokalisierung. Das Cyclooctatetraen ist nicht aromatisch.

Bei der Einführung zweier o-Phenylengruppen in a- und e-Stellung zum 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen wird die Wannenform starrer. Gerade diese Konformation ist

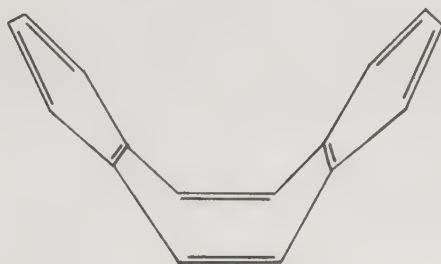
15) J.Dale, Angew.Chem. 78, 1069-1093 (1966).

16) G.Schröder, "Cyclooctatetraen" Verlag Chemie 1965.

17) F.A.C.Anet, J.Amer.chem.Soc. 84, 671 (1962).

18) J.D.Roberts et.al., Angew.Chem. 75, 20 (1963).

für den Aufbau eines größeren in sich geschlossenen Ringsystems von maßgeblicher Bedeutung.



IV. Phosphinalkylene

1. Struktur und Reaktivität

Phosphor als Element der zweiten Achterperiode ist befähigt, seine äußere Elektronenschale zum Dezett aufzuweiten. Somit können die Phosphorylide als Resonanzhybride zwischen zwei Grenzstrukturen aufgefaßt werden, nämlich der Ylenform Ia und der Ylidform Ib:



Die bisherigen Untersuchungen und Messungen über den Hybridisierungszustand der Phosphinalkylene lassen keine exakten Aussagen zu. Je nachdem, ob sich das freie Elektronenpaar am Ylidkohlenstoff in einem sp^3 - oder einem p-Orbital aufhält, kommt es zur Überlappung des sp^3 - bzw. p-Orbitals mit den d-Orbitalen des Phosphor. Nach den Beobachtungen von D.J.Cram¹⁹⁾ kann das Elektronenpaar eines Carbanions in tetraedrischer Hybridisierung auftreten, während röntgenographische Messungen der Bindungslängen²⁰⁾ sowie kinetische Untersuchungen^{21,22)} von Tetramethylphosphoniumjodid, das gegenüber der entsprechenden Ammoniumverbindung schneller in das Ylid übergeführt werden kann, auf eine Über-

19) D.J.Cram, R.D.Trepka und P.St.Janiak, J.Amer.chem.Soc. 86, 2731 (1964).

20) T.C.Mak und T.Trotter, Acta Cryst. 18, 81 (1965).

21) W.Doering und H.Hoffmann, J.Amer.chem.Soc. 77, 521 (1955).

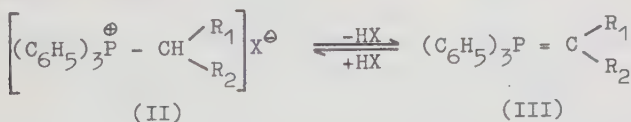
22) J.J.Daly, J.chem.Soc.(London) 1964 3799.

lappung der "p-d"-Orbitale hindeuten. Der Bindungsgrad ist weder eine reine "p-d"- noch eine reine "sp³-d"-Überlappung, sondern liegt vielmehr in der Mitte der beiden Grenzstrukturen.

Die Reaktivität der Ylide wird durch den Grad der Polarität der P-C-Bindung festgelegt, die wiederum von der Natur der Substituenten R₁ und R₂ am Kohlenstoff des Ylides als auch von den Substituenten R₃ am Phosphor abhängt. Elektronenanziehende Substituenten R₁ und R₂ stabilisieren das Ylid, d.h., seine Reaktivität wird herabgesetzt, elektronendrückende Substituenten mindern die Stabilität des Ylides, d.h., seine Reaktivität wird erhöht.

2. Darstellung der Phosphinalkylene

Durch Einwirkung eines Äquivalents einer Base auf Alkyltriphenylphosphoniumsalze (II) in einem geeigneten Lösungsmittel entstehen unter Abspaltung des zum Phosphor α -ständigen aciden Protons Alkyliden-triphenylphosphorane (III):



Der Vorgang ist reversibel. Als Basen eignen sich besonders Lithiumphenyl und Lithiumbutyl^{23,24)}, Natriumamid^{25,26)}, Natriumalkoholat, Kalium-tert.-butylat²³⁾,

23) G.Wittig und U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954).

24) D.D.Coffmann und C.S.Marvel, J.Amer.chem.Soc. 51, 3496 (1929).

25) G.Wittig, H.Eggers und P.Duffner, Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958).

26) M.Gragson und P.T.Keough, J.Amer.chem.Soc. 82, 3919 (1960).

Methylsulfinylcarbanion²⁷⁾, Natriumhydroxid²⁸⁾ und Natriumacetylid²⁹⁾.

Die Wahl der Reaktionsbedingungen (Arbeiten unter N₂-Schutz, Feuchtigkeitsausschluß und abs. Lösungsmittel) hängt ab von der Natur des entstandenen Ylides. Salz (II) und Ylid (III) verhalten sich nach Broensted wie ein korrespondierendes Säure-Base-Paar, da sie durch Abspaltung oder Anlagerung eines Protons ineinander übergeführt werden können³⁰⁾.

3. Reaktionen der Phosphinalkylene

Die semipolare Ylidstruktur verleiht dem Molekül einen nucleophilen Charakter. Dadurch wird die Umsetzung mit Verbindungen, die eine Elektronenlücke besitzen und elektrophil sind, verständlich.

Sämtliche Ylide reagieren mit Säuren HX zu Phosphoniumsalzen³¹⁾. Alkylhalogenide reagieren analog zu alkylierten Salzen^{32,33,34)}.



27) R.Greenwald, M.Chaikovsky und E.J.Corey, J.Amer.chem.Soc. 47, 2002 (1925).

28) G.Isler, H.Gutmann, M.Montavon, P.Ruegg und D.Zeller, Helv.chim.Acta 40, 1242 (1957).

29) G.Wittig und U.Schöllkopf, D.B.P. 951512 (1955)BASF.

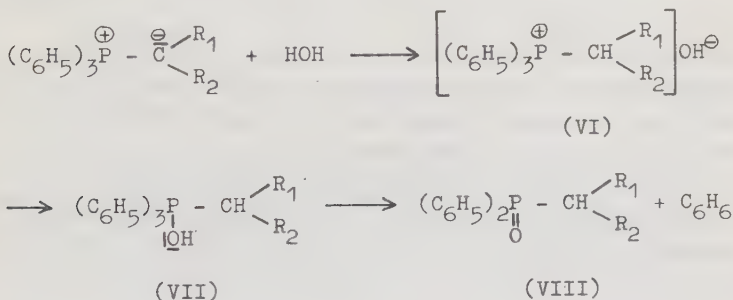
30) H.J.Bestmann, Chem.Ber. 95, 58 (1962).

31) G.Wittig und G.Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953).

32) G.Wittig und M.Rieber, Liebigs Ann.Chem. 562, 177 (1949).

Mit Wasser setzen sich die Ylide zu den meist instabilen Hydroxiden um, die über eine Zwischenstufe mit fünfbindigem Phosphor irreversibel unter Abspaltung jenes Liganden am Zentralatom, der am meisten resonanzstabilisiert ist, zerfallen^{31,35,36,37}).

Aus Alkyl-triphenylphosphinalkylenen entstehen infolge Benzolabspaltung die entsprechenden Alkyl-diphenylphosphinoxide (VIII):

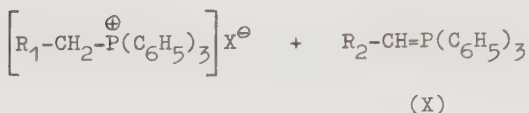
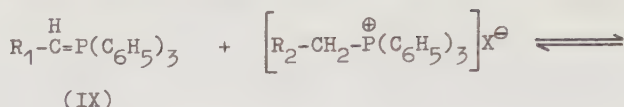


4. Prinzip der Umylidierung

Da Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene im Verhältnis eines Säure-Base-Paares stehen und die Stärke dieser Säuren und Basen von den Resten R_1 und R_2 am α -C-Atom abhängt, stellt sich zwischen Salz und Ylid ein ent-

-
- 33) G.Wittig und H.Laib, Liebigs Ann.Chem. 580, 57 (1953).
 - 34) G.Wittig, M.Schlosser und H.D.Weigmann, Chem.Ber. 94, 676 (1961).
 - 35) L.Hey und C.K.Ingold, J.chem.Soc.(London) 1933, 531
 - 36) G.W.Fenton und C.K.Ingold, J.chem.Soc.(London) 1929, 2342.
 - 37) L.Horner, H.Hoffmann, H.J.Wippel und G.Hassel, Chem.Ber. 91, 52 (1958).

sprechendes Gleichgewicht ein:

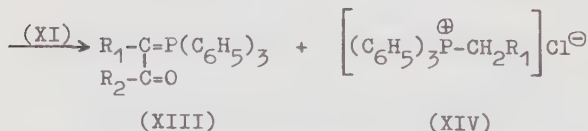
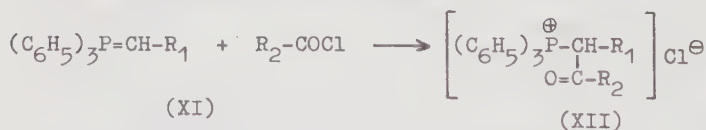


Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die Reste R_1 und R_2 bestimmt. Ist die Basizität von (IX) und (X) sehr verschieden, so bildet sich bevorzugt das am schwächsten basische Phosphinalkylen.

Reaktionen dieser Art werden nach H.J.Bestmann als intermolekulare Umylidierung³⁰⁾ bezeichnet. Sie beruhen auf der Abspaltung eines aciden Protons aus einem Phosphoniumsalz durch ein basisches Phosphinalkylen.

5. C-Acylierung von Phosphinalkylenen

Die Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Säurechloriden verläuft nach dem Schema:



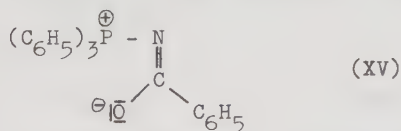
Im primär entstehenden Phosphoniumchlorid (XII) ist das α -ständige Wasserstoffatom durch den -I-Effekt der be-

nachbarten Carbonylgruppe stark acidifiziert und reagiert daher sofort mit einem zweiten Molekül des Ylides (XI) unter Umylidierung weiter zum Triphenylphosphin-acylalkylen (XIII) und dem Phosponium-salz (XIV).

Triphenylphosphin-acylalkylene können durch Hydrolyse, Reduktion oder Elektrolyse in Ketone sowie durch Pyrolyse in Acetylderivate übergehen, womit ihnen große präparative Bedeutung zukommt³⁸⁻⁴⁴⁾.

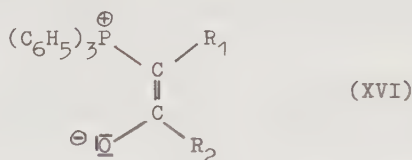
6. Pyrolyse von stabilen Triphenylphosphin-acylalkylenen

H. Staudinger und E. Hauser⁴⁵⁾ konnten bereits 1921 durch pyrolytische Spaltung aus dem Benzoylimino-triphenylphosphoran Triphenylphosphinoxid und Benzotrinitril gewinnen. Wahrscheinlich erfolgt dies über einen Ylid-Übergangszustand:



-
- 38) H.J.Bestmann und B.Arnason, Tetrahedron Letters 1961, 455; Chem.Ber. 95, 1513 (1962).
 - 39) F.Ramirez und S.Dershowitz, J.org.Chem. 22, 41 (1957).
 - 40) S.T.D.Gough und S.Trippett, J.chem.Soc.(London) 1962, 2333.
 - 41) G.Märkl, Chem.Ber. 94, 3005 (1961).
 - 42) H.J.Bestmann, H.Häberlein und I.Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).
 - 43) H.J.Bestmann, F.Seng und H.Schulz, Chem.Ber. 96, 465 (1963).
 - 44) H.J.Bestmann und H.Hartung, Chem.Ber. 99, 1198 (1966).
 - 45) H.Staudinger und E.Hauser, Helv.chim.Acta 4, 861 (1921).

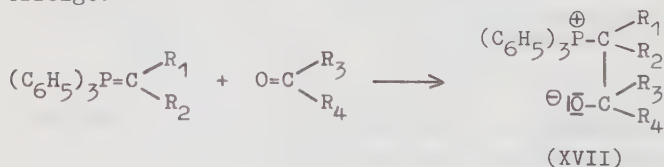
Von S.T.D.Gough und S.Trippett⁴⁰⁾ wurden diese Reaktionen auf Triphenylphosphin-acylalkylene (XVI) übertragen mit dem Ziel, Acetylderivate darzustellen:



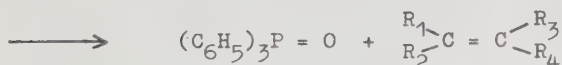
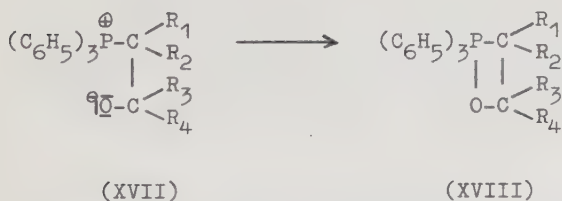
Generell stellen die genannten Autoren fest, daß sich nur solche Triphenylphosphin-acylalkylene für die Pyrolyse zur Darstellung von Acetylderivaten eignen, bei welchen a) R_1 und R_2 kein Wasserstoffatom und b) R_1 oder R_2 eine Phenyl-, Carbonyl- oder ähnliche Gruppe tragen. Sobald aber die Reste R_1 und R_2 Alkylgruppen tragen, entstehen nur geringe Prozente der gewünschten Acetylderivate. Man nimmt an, daß bei diesen Reaktionsbedingungen Isomerisierung eintritt, da im IR-Spektrum starke Allenabsorption zu finden ist.

7. Wittig-Reaktion

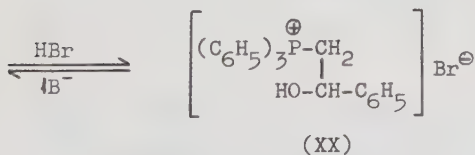
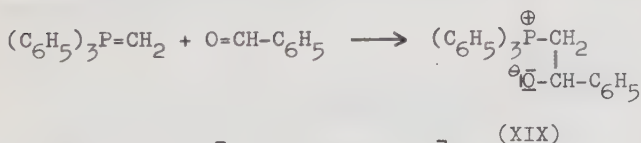
Bei der Umsetzung eines hinreichend reaktiven Alkylden-triphenylphosphorans mit der Carbonylgruppe eines Aldehyds oder Ketons entstehen Triphenylphosphinoxid und Olefin³¹⁾. Der Mechanismus der Wittig-Reaktion läßt sich so erklären, daß primär ein nucleophiler Angriff des Ylids an die polarisierte Doppelbindung der Carbonylgruppe unter Bildung eines Phosphoniumbetains erfolgt:



Da der Phosphor die Fähigkeit besitzt, über die Ausbildung eines Elektronenüberschusses pentavalent aufzutreten, kann im nächsten Schritt eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung geknüpft werden, wobei ein Vierring-Übergangszustand (XVIII) entsteht, der in Triphenylphosphinoxid und Olefin zerfällt.



Um die Betainbildung tatsächlich zu beweisen, wurde Benzaldehyd mit Triphenylphosphinmethylen²³⁾ umgesetzt:



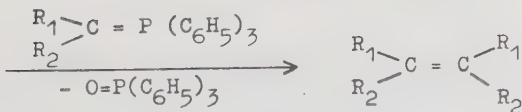
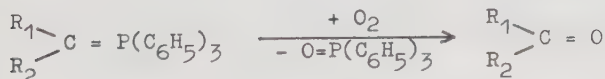
Dabei konnte die Zwischenstufe, die erst bei 60-65° C zerfällt, isoliert und als Hydrobromid (XX) nachgewiesen werden. Basen spalten aus dem Phosphoniumsalz (XX)

gegen Kalium im Komplex (XXII) statt. Da der Kaliumkomplex wesentlich stärker dissoziiert ist, liegt ein großer Teil freies Betain im Gleichgewicht vor, das den Vierring-Übergangszustand bildet und in Olefin und Triphenylphosphinoxid zerfällt.

Die Wahl der Reaktionsbedingungen unter Berücksichtigung struktureller Faktoren ermöglicht eine teilweise Kontrolle der Stereochemie der Wittig-Reaktion. Dies ist das Ergebnis systematischer Untersuchungen der Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Aldehyden⁵²⁾.

8. Autoxidation von Phosphinalkylenen

Nicht resonanzstabilisierte Phosphinalkylene sind in der Regel gegen Einwirkung von Sauerstoff empfindlich. Bei Untersuchungen über die Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphinalkylene fanden H.J.Bestmann und Mitarbeiter⁵³⁾, daß zunächst aus dem Ylid die entsprechende Carbonylkomponente entsteht, die anschließend mit einem weiteren Ylid in einer Wittig-Reaktion die Olefinbildung bewirkt:

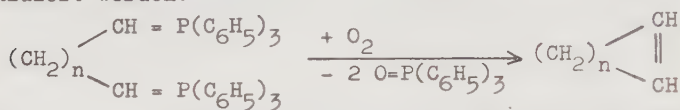


52) L.D.Bergelson und M.M.Shemjakin, Angew.Chem. 76, 114 (1964).

53) H.J.Bestmann und O.Kratzer, Chem.Ber. 96, 1899 (1963).

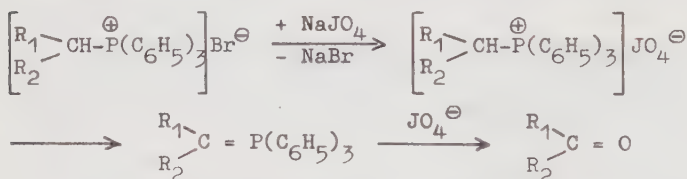
Die Carbonylkomponente kann unter bestimmten Bedingungen bei der Reaktion abgefaßt werden.

Die Autoxidation von Bis-triphenylphosphinalkylenen eröffnete neue Ringschlußmöglichkeiten^{54,55}). Während bei der Autoxidation der Phosphinalkylene, die an der C=P-Doppelbindung ein Wasserstoffatom tragen, durch intermolekulare Reaktion Olefine entstehen, können Bis-phosphinalkylene intramolekular zu cyclischen Olefinen oxidiert werden:



Auf diesem Weg gelangt man - je nach dem Rest, der sich zwischen den beiden Ylidgruppen befindet - zu mono- oder polycyclischen Verbindungen.

Eine neue Variante der Oxidation wurde von H.J.Bestmann und Mitarbeitern⁵⁶) gefunden. Es werden dabei die Phosphoniumsalze mit Natriumperjodat in die entsprechenden Perjodate übergeführt. Bei der Ylidbildung dieser Salze mit Basen erfolgt durch das anwesende Perjodat-Anion gleich Oxidation:



Bei der Synthese polycyclischer Verbindungen ist noch darauf zu achten, daß sterische Einflüsse bei der Darstellung gezielter Ringsysteme häufig zu großen Schwierigkeiten führen können.

54) H.J.Bestmann, H.Häberlein, H.Wagner und O.Kratzer, Chem.Ber. 99, 2849 (1966).

55) H.Pfüller, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1969.

56) H.J.Bestmann, R.Armsen und H.Wagner, Chem.Ber. 102, 2259 (1969).

C) EIGENE ARBEITEN

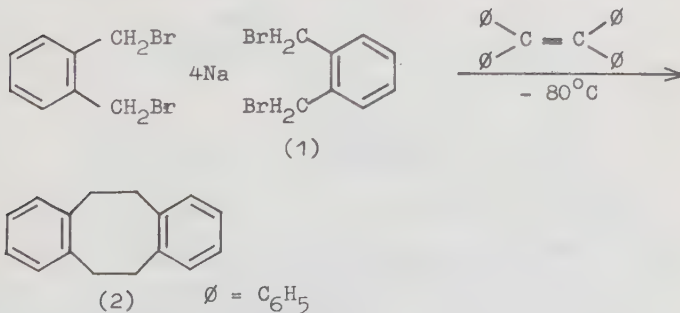
Die bisher in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darstellung von 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen¹⁰⁻¹⁴⁾ erfordern einen erheblichen Arbeitsaufwand bei nur relativ geringen Ausbeuten. Diese Nachteile sollten überwunden werden, um damit bessere Voraussetzungen zur Synthese substituierter 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraene zu schaffen, die wiederum als Ausgangsbasis zur Bildung höherer Ringsysteme dienen sollten.

Nachstehend die Beschreibung ausgeführter Synthesewege:

I. 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen

I.1.1. 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien

Ausgehend von der von E.Müller und G.Röscheisen⁵⁷⁾ beschriebenen Methode wird das 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien (2) mittels einer radikalischen Dimerisierung aus o-Xylylenbromid (1)⁵⁸⁾ und Tetraphenyläthandinitrium gewonnen:

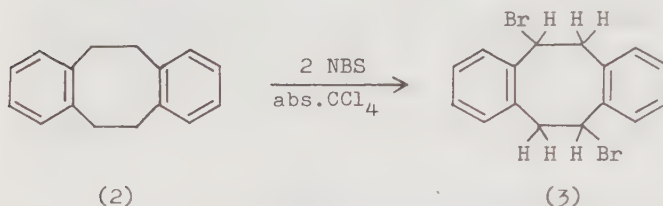


57) E.Müller und G.Röscheisen, Chem.Ber. 90, 543-547 (1957).

58) W.Wenner, J.org.Chem. 17, 523 (1952).

I.1.2. 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien

Bei der Umsetzung von 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien (2) mit zwei Mol N-Bromsuccinimid (NBS) in abs. Tetrachlorkohlenstoff sowie Benzoylperoxid als Radikalbildner erhält man in sehr guter Ausbeute das 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (3)¹⁴⁾:



Das in CCl₄ mit TMS als inneren Standart aufgenommene Protonenresonanzspektrum kann als wertvolle Ergänzung für die von A.C.Cope¹⁴⁾ vorgeschlagene Struktur betrachtet werden.

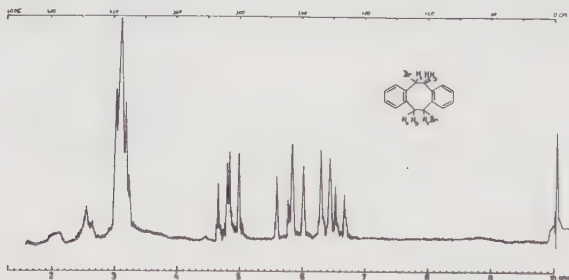


Abb.1: NMR-Spektrum des 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (3)

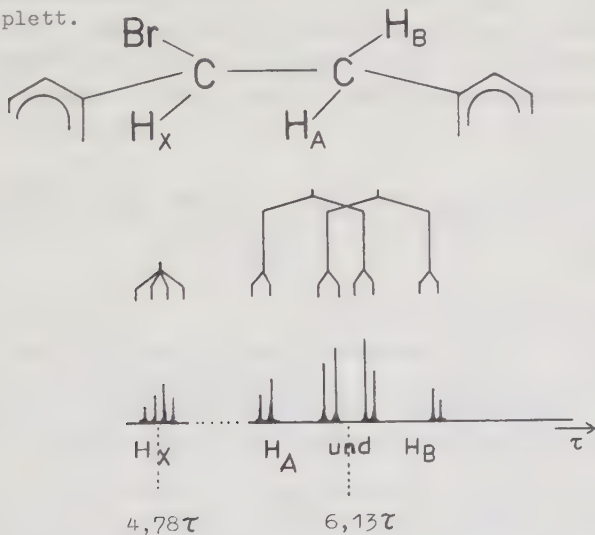
Es handelt sich um ein Spektrum vom ABX-Typ. Die Protonen H_A und H_B der Methylengruppierung sind chemisch nicht gleichartig und ihre Signale spalten sich über eine stark wirksame geminale Kopplung in jeweils ein Dublett, also vier Linien, auf. Eine nochmalige Auf-

spaltung der durch geminale Kopplung erhaltenen vier Signale erfolgt durch die schwächer wirksame viccinale Kopplung des tertiär gebundenen benachbarten Wasserstoffatoms, wodurch acht Signale auftreten.

Für das tertiär gebundene Proton H_X tritt eine für H_A und H_B getrennte viccinale Kopplung auf, die zu zwei Dubletts, also vier Signalen führt.

Der Schwerpunkt des $H_A H_B$ -Teils liegt bei $6,13\tau$, der Schwerpunkt des H_X -Teils befindet sich bei $4,78\tau$.

Die phenylischen Protonen absorbieren bei $3,15\tau$ als Multiplett.



I.1.3. Dehydrobromierung von 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine β -Eliminierung. Die Einführung einer Mehrfachbindung erfolgt gewöhnlich durch Abspaltung je eines Substituenten zweier benachbarter Kohlenstoffatome, wobei eine der abgespal-

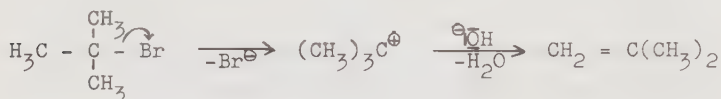
tenen Gruppen meist ein Proton, die andere eine nucleophile Gruppe X ist.



Die β -Eliminierungen können entweder nach einem mono- (E 1) oder einem bimolekularen (E 2) Mechanismus ablaufen:

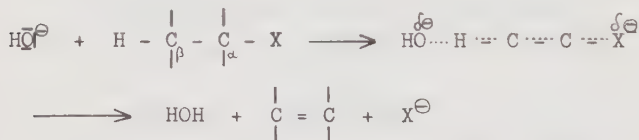
Monomolekulare Eliminierung E 1

Die Bildung eines Carboniumions ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Anschließend können andere Reaktionspartner, z.B. $\text{OH}^\ominus$, schnell in einem nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Abspaltung eines Protons angreifen.



Bimolekulare Eliminierung E 2

Hier greift die am Übergangszustand beteiligte Base an einem Wasserstoffatom des β -Kohlenstoffatoms an:



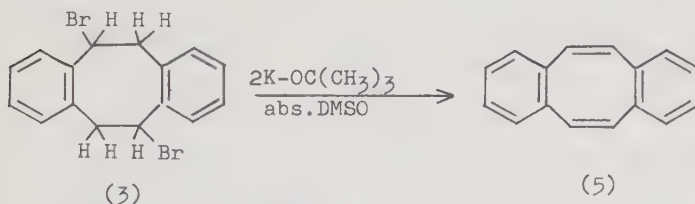
Da keine Carbanionen nachzuweisen sind, nimmt man an, daß die β -Eliminierung nach einem Synchronmechanismus verläuft^{59,60}).

Die Ablösung des Wasserstoffs durch die Base erfolgt gleichzeitig mit der Verdrängung des Substituenten X.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier - zum Unterschied zur E 1-Reaktion - nicht allein von der Konzentration

des Substrats abhängig, sondern auch von der Konzentration der Base.

Die Dehydrobromierung des 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (3) zum 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (5) wird mit Kalium-tert.-butylat in abs. Dimethylsulfoxid durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird der Ablauf einer E 2-Eliminierung garantiert und die intermediäre Bildung eines Carboniumions unterbunden. Der als Rohprodukt isolierte Kohlenwasserstoff wird an einer Aluminiumoxidsäule (Aktivitätsstufe 2) mit Petroläther als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Nachfolgendes Umkristallisieren aus Äthanol liefert das reine 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (5) vom Schmelzpunkt 106-107° C.



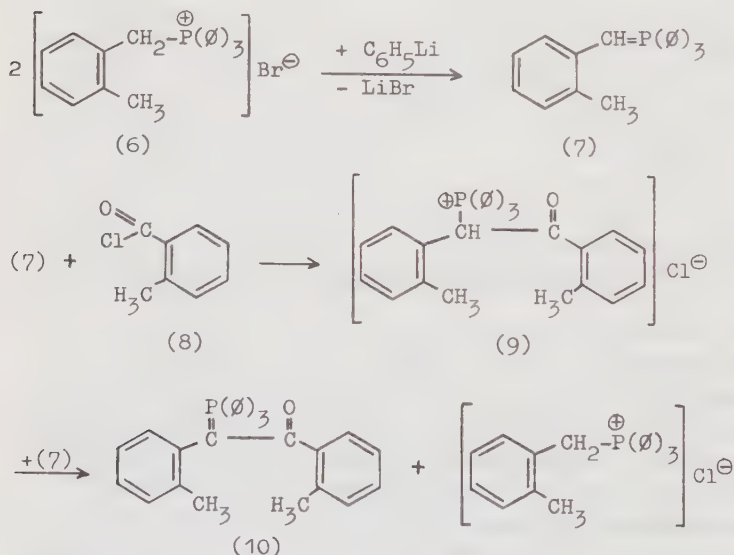
Die spektroskopischen Daten und der Schmelzpunkt sind mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.

Bei Anwendung einer schwächeren Base müssen, um Bromwasserstoff aus dem Molekelverband (3) abzuspalten, drastische thermische Bedingungen gewählt werden, die die heterolytische Spaltung der C-Br-Bindung unter Bildung eines Carboniumions zur Folge haben. Das Carboniumion stabilisiert sich sekundär in einer Ringverengungsreaktion (vergl. S. 46).

-
- 59) P.Shell und C.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 67, 1661 (1945).
 60) D.Hiller et.al., J.Amer.chem.Soc. 76, 5129 (1954).

I.2.1. Darstellung des o-Methyl-benzyliden-triphenylphosphoran und dessen Umsetzung mit o-Toluylsäurechlorid

Das bei der Umsetzung von o-Xylylbromid⁶¹⁾ mit Triphenylphosphin in Benzol erhaltene o-Methyl-benzyltriphenylphosphoniumbromid⁶²⁾ (6) wird mit Phenyllithium in das o-Methyl-benzyliden-triphenylphosphoran (7) übergeführt und so lange mit o-Toluylsäurechlorid⁶³⁾ versetzt, bis die rote Ylidfarbe verschwunden ist. Das durch Umylidierung entstandene o-Methyl-benzyltriphenylphosphoniumchlorid wird abgetrennt. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wird durch Behandeln des öligen Rückstandes mit Essigester/Petroläther das kristalline o-Toluylo-toluyl-triphenylphosphinmethylen (10) vom Schmelzpunkt 175-176° C erhalten.



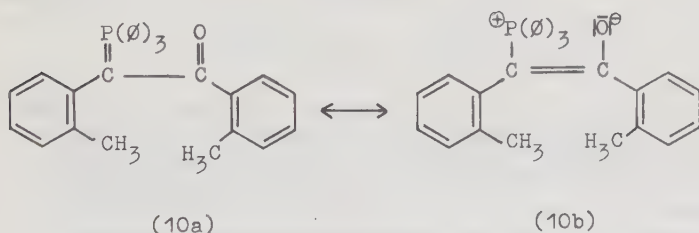
61) B.Radziszewski und P.Wispek, Chem.Ber. 18, 1281 (1885).

62) C.E.Griffin und K.R.Martin, J.org.Chem. 27, 1627 (1962).

63) F.Klages, Chem.Ber. 32, 1561 (1899).

Das am α -ständigen Kohlenstoffatom befindliche Proton des intermediär gebildeten Phosphoniumsalzes (9) ist durch den -I-Effekt der Carbonylgruppe stark acidifiziert, so daß (9) sofort mit einem zweiten Molekül Ylid (7) zum Phosphoran (10) reagiert.

Das IR-Spektrum zeigt die Carbonylbande des Phosphinacylalkylens (10) bei 1495 cm^{-1} . Die starke Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen führt F. Ramirez³⁹⁾ auf die Mesomerie zwischen den Formen (10a) und (10b) zurück:



Weiterhin treten bei 1450 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} die C-P-Schwingungen auf, bei 696 cm^{-1} und 716 cm^{-1} die monosubstituierten Phenylbanden und bei 755 cm^{-1} die Bande des ortho-disubstituierten Phenyls. Die Bande bei 2900 cm^{-1} kann der C-H-Schwingung der Methylgruppen zugeordnet werden.

Die C-H-Analyse und das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht stimmen mit der Struktur des o-Toluidyl-o-toluidyl-triphenylphosphin-methylen ausgezeichnet überein.

Der endgültige Beweis kann mit dem Kernresonanzspektrum

geführt werden:

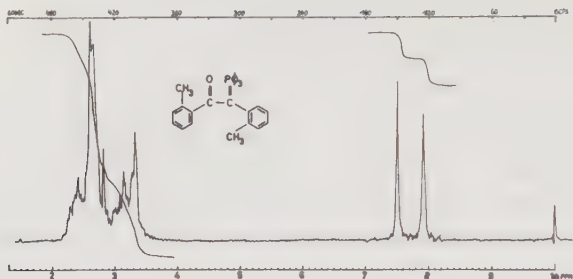


Abb.2: NMR-Spektrum des o-Toluylo-tolyl-triphenylphosphin-methylen (10)

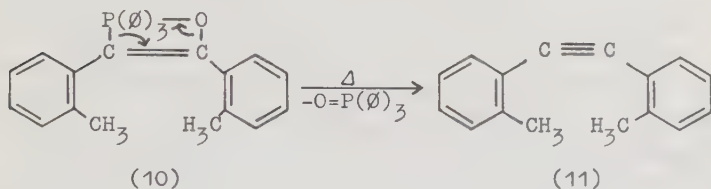
Es ist in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart aufgenommen und zeigt folgende Signale: bei 7,5 τ und 7,92 τ zwei scharfe Singulett, die den Protonen der beiden CH_3 -Gruppen zuzuordnen sind. Die chemische Verschiebung des Signals der CH_3 -Gruppe des o-Toluylorestes nach tieferem Feld kommt vermutlich durch die elektronenanziehende Wirkung der Carbonylgruppe zustande. Das Signal der CH_3 -Gruppe des o-Tolylrestes wird durch die abschirmende Wirkung des Triphenylphosphinrestes bei höheren τ -Werten auftreten. Die Signale im Bereich von 2,28 τ bis 3,34 τ entsprechen den Protonen der Phenylgruppen.

I.2.2. Pyrolyse des o-Toluylo-tolyl-triphenylphosphinmethylen, eine neue Methode zur Darstellung von o,o'-Dimethyltolan

Die pyrolytische Spaltung von (10) erfolgt bei einer Temperatur von 180-200° C im Wasserstrahlvakuum. Dabei destilliert das o,o'-Dimethyltolan (11) über und Triphenylphosphinoxid wird als Rückstand isoliert. Es ist notwendig, das Rohprodukt nochmals im Hochvakuum zu

destillieren, weil bei der Spaltung immer Triphenylphosphinoxid mit übergeht.

Die Bildung des o,o'-Dimethyltolan (11) läßt sich durch die Mesomerie des o-Toluylo-tolyl-triphenylphosphinmethylen (10) erklären. Der Reaktionsablauf ist wie folgt zu formulieren:



Die Ergebnisse der C-H-Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung von (11) stimmen mit den berechneten Werten überein.

Das IR-Spektrum zeigt keine Bande für die C≡C-Schwingung, da das Molekül völlig symmetrisch ist. Lediglich die C-H-Schwingungen der CH₃-Gruppe und die der ortho-disubstituierten Phenyle sind zu erkennen.

Den Strukturbeweis für das o,o'-Dimethyltolan liefert das NMR-Spektrum, da nur die erwarteten Signale für die CH₃-Protonen bei 7,54 τ und die aromatischen Protonen als Multiplett im Bereich von 2,85 τ bis 2,97 τ auftreten.

I.2.3. Partielle Hydrierung von o,o'-Dimethyltolan

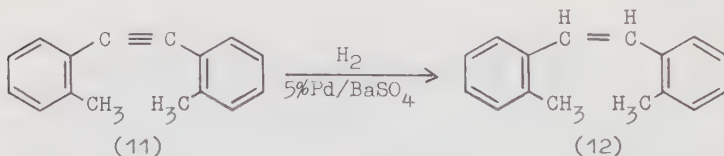
Acetylene können mit Hilfe geeigneter Katalysatoren durch Addition von Wasserstoff in Olefine übergeführt werden, wobei die Reaktion in der Regel cis-stereospezifisch verläuft und nur in Ausnahmefällen trans-Olefine entstehen. Die Ursache für die spezifische cis-Hydrierung ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß das

Acetylen an der Metalloberfläche adsorbiert ist. Aktiver Wasserstoff tritt nur von einer Seite an das Acetylen, und zwar aus dem Inneren des Katalysatormetalls, das leicht nennenswerte Mengen Wasserstoff aufnimmt⁶⁴⁾.

Die Addition der Acetylenenderivate auf der Oberfläche des Katalysatormetalls ist wahrscheinlich auch die Erklärung dafür, daß die Addition von Wasserstoff auf der Stufe der Olefine zum Stillstand kommt⁶⁵⁾.

Als Katalysatoren eignen sich besonders Lindlar-Katalysator, Palladium-Bariumcarbonat, Palladium-Bariumsulfat bzw. Palladiumoxid-Bariumsulfat.

Die partielle Hydrierung wird in einer Apparatur nach Theilacker bei Normaldruck und Zimmertemperatur vorgenommen. Zuerst wird der Katalysator (5 % Pd/BaSO₄) mit abs. Methanol in der Schüttelente vorhydriert, d.h. er wird gesättigt, so daß damit eine quantitative Bestimmung der Wasserstoffaufnahme möglich ist. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. Das in abs. Methanol gelöste o,o'-Dimethyltolan (11) wird in die Schüttelente gegeben und der Stickstoff durch Wasserstoff verdrängt. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff spült man noch einmal mit Stickstoff, danach wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel vertrieben. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 51-53° C.



64) E.L.Eliel, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen", Verlag Chemie S.416 (1966).

65) F.Zymalkowski, "Katalytische Hydrierungen" S.43, 51 (1965).

Die C-H-Analyse und das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht stimmen mit den berechneten Werten des cis-o,o'-Dimethylstilben (12) überein.

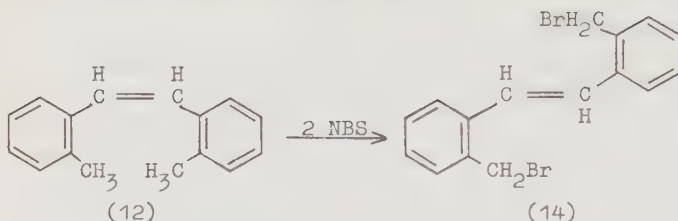
IR-, UV- und NMR-Spektrum zeigen, daß das gewünschte o,o'-Dimethylstilben in der cis-Form entstanden ist. Dem Kernresonanzspektrum kommt hierbei die größere Bedeutung zu, da hier gut zwischen cis- und trans-olefinischen Protonen unterschieden werden kann. Nach Messungen von H. Güsten und M. Salzwedel⁶⁶⁾ am unsubstituierten Stilben treten die Signale für die trans-olefinischen Protonen bei $2,89\tau$ auf und bei $3,4\tau$ ein Singulett für die cis-olefinischen Protonen. Das NMR-Spektrum des o,o'-Dimethylstilben zeigt ein scharfes Singulett bei $3,38\tau$ für die cis-ständigen olefinischen Protonen, ferner ein Singulett bei $7,78\tau$ für die CH_3 -Protonen und von $2,92\tau$ bis $3,18\tau$ ein Multiplett für die aromatischen Protonen. Das Protonenverhältnis entspricht den berechneten Werten.

I.2.4. Bromierung des cis-o,o'-Dimethylstilben mit N-Bromsuccinimid

Mit Hilfe des N-Bromsuccinimid ist es möglich, die beiden Methylgruppen zu bromieren, ohne die C=C-Doppelbindung anzugreifen. Die Reaktion wird in abs. Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt und Dibenzoylperoxid als Initiator der Radikalkettenreaktion zugesetzt. Nach vierstündigem Kochen und Abkühlen auf 40°C filtriert man das auf dem Tetrachlorkohlenstoff schwimmende Succinimid ab. Anschließend wird der CCl_4 abrotiert und das zurückbleibende Öl aus Benzol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle zeigen

66) H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron 23, 173 (1967).

einen Schmelzpunkt von 181-182° C.



Das Kernresonanzspektrum, aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart, zeigt nicht mehr das Signal für die cis-olefinischen Protonen bei 3,38 τ . Es tritt nur noch ein Singulett bei 5,19 τ auf, das den Protonen der $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe entspricht, und ein Multiplett im Bereich von 2,34 τ bis 2,74 τ , das den aromatischen und trans-olefinischen Protonen zuzuordnen ist.

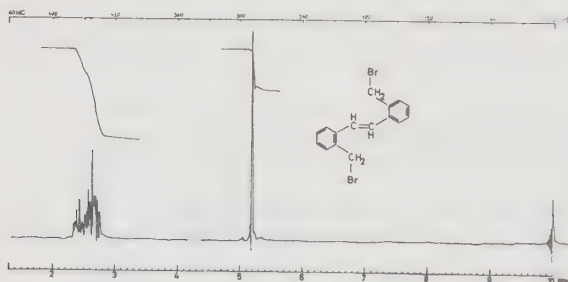
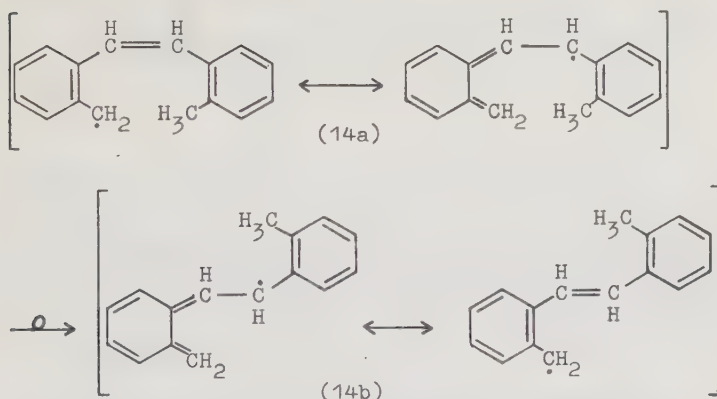


Abb.3: NMR-Spektrum des trans-o,o'-Bis-(bromomethyl)-stilben (14)

Vervollständigt wird die Strukturaufklärung durch das Auftreten einer Bande im IR-Spektrum bei 958 cm^{-1} , die der $\text{CH}=\text{CH}$ -trans-Schwingung entspricht.

Der radikalische Ablauf der Allylbromierung gibt die Erklärung für das Entstehen der trans-Form. Die mesomere Grenzstruktur (14a) zeigt deutlich die Möglich-

keit des intermediär gebildeten Radikals, unter Rotation in die energieärmere trans-Form (14b) überzugehen.



Nachfolgend wurde das trans-Stilben-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumbromid) aus dem trans-o,o'-Bis-(brommethyl)-stilben und Triphenylphosphin in abs. Dimethylformamid bei 100° C hergestellt. Es war für die weiteren Umsetzungen ohne Bedeutung.

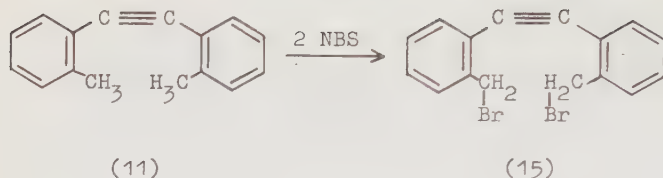
I.3.1. Umsetzung von o,o'-Dimethyltolan mit N-Bromsuccinimid

Die Darstellung des o,o'-Dimethyltolan erfolgt nach den Ausführungen unter I.2.1. und I.2.2.

Zur Bromierung löst man es in Tetrachlorkohlenstoff und verfährt ebenso wie unter I.2.4. beschrieben. Das o,o'-Bis-(brommethyl)-tolan (15) läßt sich aus Benzol umkristallisieren und hat einen Schmelzpunkt von 127-128° C, der mit dem in der Literatur⁶⁷⁾ genannten

67) H.A.Staab und F.Graf, Tetrahedron Letters **7**, 751 (1956).

übereinstimmt.



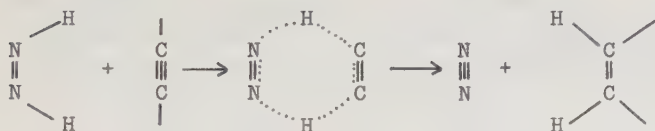
Die Ergebnisse der C-H-Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung stehen in völligem Einklang mit den berechneten Werten.

I.3.2. Hydrierung des Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumbromid)

o,o'-Bis-(bromomethyl)-tolan (15) und Triphenylphosphin werden in siedendem Methanol zum Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumbromid) (16) umgesetzt. Die katalytische Hydrierung von (15) und (16) mit Wasserstoff ist nicht möglich, da die vorhandenen Br⁻- und Phosphonium-Ionen als Katalysatorgift wirken. Es besteht die Möglichkeit, den Wasserstoff über das Diimin⁶⁸⁾ einzuführen. Diese Methode erlaubt in besonders günstiger Weise die stereospezifische cis-Hydrierung symmetrischer Mehrfachbindungen. Es gibt eine ganze Reihe von Diimin-Quellen. Für diesen speziellen Fall muß man jene ausschließen, die eine Base zum Freisetzen des Diimins benutzen, da die Base mit dem Phosphoniumsalz zum Ylid reagieren würde.

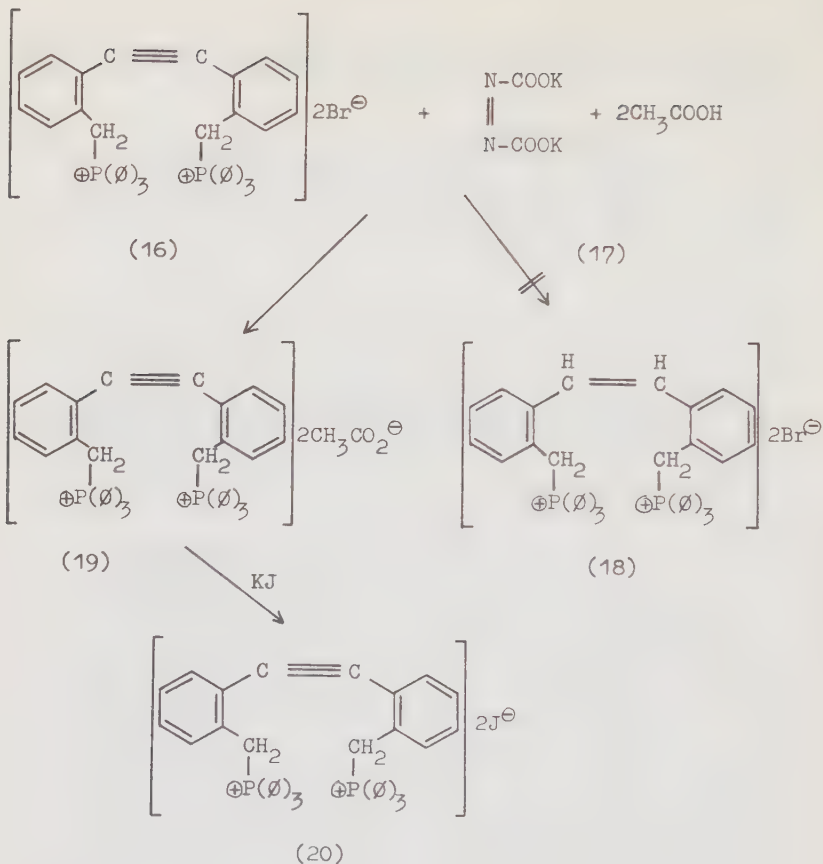
68) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Angew.Chem. 77, 368 (1965).

Die Hydrierung ist als Synchron-Prozeß zu formulieren⁽⁶⁸⁾:



Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumbromid) (16) löst man in abs. Methanol und suspendiert die äquimolekulare Menge von azodicarbonsaurem Kalium (17). Danach wird die entsprechende in abs. Methanol gelöste Menge Essigsäure langsam zugetropft, bis die gelben Kristalle des Kaliumsalzes reagiert haben. Das Phosphoniumsalz wird mit Äther ausgefällt.

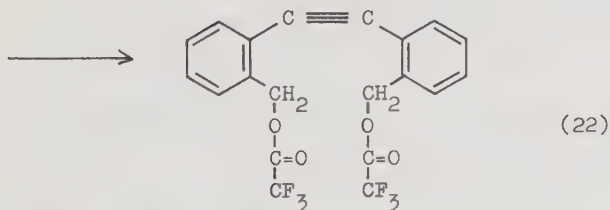
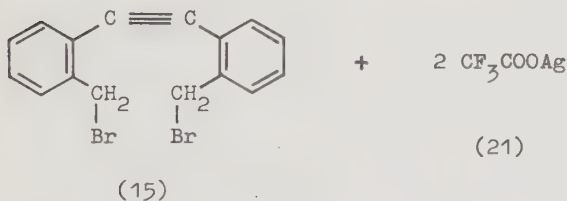
Bei dieser Umsetzung entsteht nicht das erwartete Stilben-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumbromid) (18), sondern das Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumacetat) (19). Dies ergibt sich aus dem IR-Spektrum, in welchem bei 1715 cm^{-1} die CO-Valenzschwingung auftritt. Auch die Beilsteinprobe verläuft negativ. Das Phosphoniumacetat läßt sich durch Kaliumjodid in Wasser in das Phosphoniumjodid (20) überführen. Als Vergleichssubstanz wird das entsprechende Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumjodid) (20) aus dem Bromid (16) ebenfalls durch Kaliumjodid in Wasser hergestellt. Der Mischschmelzpunkt zwischen diesen beiden Phosphoniumjodiden zeigt keine Depression und beweist das Entstehen des Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumacetat) (19).



I.4.1. Reaktion des o,o'-Bis-(brommethyl)-tolan mit dem Silbersalz der Trifluoressigsäure

Das nach I.2.1., I.2.2. und I.3.1. dargestellte o,o'-Bis-(brommethyl)-tolan (15) wird in abs. Dioxan gelöst und mit dem Silbersalz der Trifluoressigsäure (21) zur Reaktion gebracht. Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung der Lösung durch das ausfallende Silberbromid auf.

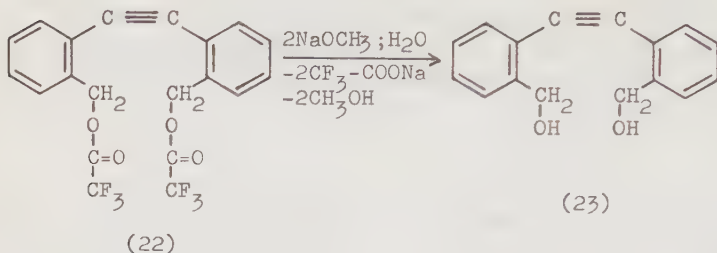
Man kocht noch ca. 30 Minuten am Rückflußkühler; nach dem Abkühlen wird das Silberbromid abgesaugt und das Lösungsmittel vertrieben. Der entstandene Bis-trifluoressigsäureester des o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan (22) läßt sich aus Petroläther umkristallisieren. Schmelzpunkt: 90-91° C.



Das IR-Spektrum zeigt deutlich die für die Verbindung erwarteten charakteristischen Banden: bei 1162 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} die C-O-Valenzschwingungen, bei 1770 cm^{-1} die durch die CF_3 -Gruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe erhöhte C=O-Valenzschwingung sowie bei 1350 cm^{-1} die C-F-Valenzschwingung.

Außerdem wurde die C-H-Analyse zur Strukturaufklärung herangezogen.

I.4.2. Verseifung des Bis-trifluoressigsäureesters
des o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan

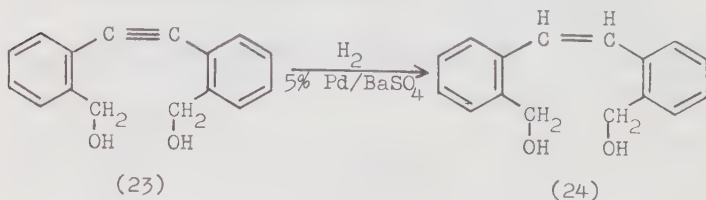


Den Ester löst man in abs. Methanol und versetzt mit der berechneten Menge Natriummethylat. Danach wird zwei bis drei Stunden am Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen, Wasser zugegeben und mit Äther extrahiert. Nach dem Vertreiben des Äthers im Vakuum bleiben farblose Kristalle von o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan (23) zurück, die aus Benzol umkristallisiert werden.

Der Strukturbeweis wird mit Hilfe der C-H-Analyse, des IR- und NMR-Spektrums erbracht.

1.4.3. Partielle Hydrierung des o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan

Die partielle Hydrierung wird wie unter I.2.3. beschrieben durchgeführt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels kann das cis-o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-stilben (24) aus Benzol umkristallisiert werden.



Den Beweis für die Richtigkeit der Struktur liefern die C-H-Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung.

Das Kernresonanzspektrum, das in Hexadeuteroacetone mit dem inneren Standart TMS aufgenommen wird, bringt einen weiteren Beweis für die Struktur. Es zeigt bei 5,81 τ ein scharfes Singulett für die Protonen der OH-Gruppen, bei 5,35 τ ein Singulett für die CH₂-Protonen und ein Multiplett im Bereich von 2,5 τ bis 3,15 τ , das den olefinischen und phenylischen Protonen zuzuordnen ist. Das Signal des D₅-Acetons liegt bei 7,95 τ und das Signal bei 7,05 τ ist vorhandenem Wasser zuzuordnen.

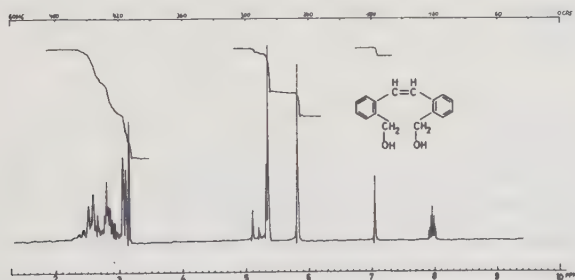


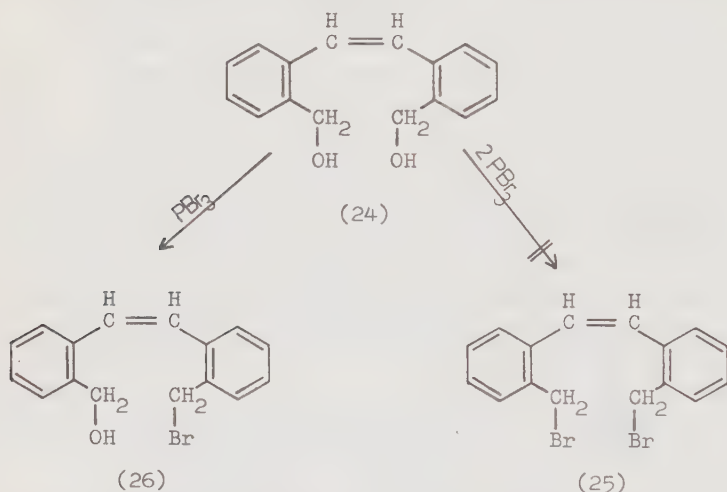
Abb.4: NMR-Spektrum des cis-o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-stilben (24)

Außerdem ist auch das IR-Spektrum von Bedeutung, da aus dem NMR-Spektrum nicht eindeutig hervorgeht, ob es sich um cis- oder um trans-olefinische Protonen handelt. Das Fehlen der charakteristischen trans-CH=CH-Valenzschwingung bei 960 cm⁻¹ beweist die cis-Struktur.

I.4.4. Umsetzung von cis-o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-stilben mit PBr₃

Eine schonende Methode der Bromierung von Diolen unter Erhalt der C=C-Doppelbindung erfolgt mit Phosphortribromid unter Zusatz von Pyridin in Chloroform. Man

setzt dabei das Diol in Chloroform mit PBr_3 bei 0°C - $+10^\circ\text{C}$ um und rührt anschließend noch drei Tage bei Raumtemperatur. Nach der Aufarbeitung und dem Umkristallisieren isoliert man jedoch nicht das cis-o,o'-Bis-(brommethyl)-stilben (25), sondern o-Hydroxymethyl-o'-Brommethyl-stilben (26).

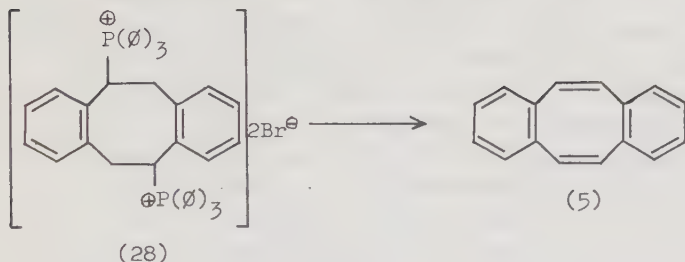
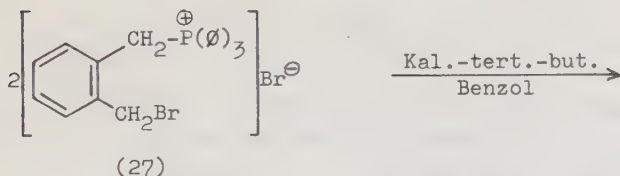


Der Strukturbeweis wurde mit Hilfe der IR-, NMR- und Massenspektren geführt.

I.5. Umsetzung von (o-Brommethyl-benzyl)-triphenylphosphoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat mit nachfolgender Verseifung

Analog zu den intramolekular ablaufenden Ringschlußreaktionen von A. Mondon⁶⁹⁾ sowie von H.J. Bestmann und H. Häberlein⁴²⁾ wurde ein intermolekularer Ringschluß versucht. Durch anschließende Pyrolyse des cyclischen Salzes sollte eine Eliminierung von Bromwasserstoff und Triphenylphosphin unter Bildung des 1,2,5,6-Dibenzo-

cyclooctatetraen (5) erreicht werden:



Ein Mol o-Xylylenbromid⁵⁸⁾ (1) wird mit 1/2 Mol Triphenylphosphin in siedendem Benzol zum (o-Brommethylbenzyl)-triphenylphosphoniumbromid⁶²⁾ (27) umgesetzt, das danach mit Kalium-tert.-butylat in das rote Ylid übergeführt wird. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur ist die rote Ylidfarbe verschwunden. Das entstandene Salzgemisch wird abgesaugt und aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt.

Bei der Behandlung des Salzgemisches mit verd. Natronlauge wird nach den allgemeinen Regeln für die alkalische Hydrolyse von Phosphoniumsalzen der elektromagnetischste Rest primär als Carbanion abgespalten. In diesem Fall sollte neben Triphenylphosphinoxid der cyclische Kohlenwasserstoff 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien entstehen.

Bei der Kugelrohrdestillation werden zwei Fraktionen

isoliert:

1. Fraktion = $100-130^{\circ}\text{C}$ / $0,05\text{ mm}$

2. Fraktion = $200-260^{\circ}\text{C}$ / $0,05\text{ mm}$

Als Rückstand bleibt ein zähes braunes Öl.

Anhand der spektroskopischen Daten werden die beiden Fraktionen und der Rückstand wie folgt aufgeklärt:

Die erste Fraktion kann eindeutig als o,o'-Dimethylstilben (31) identifiziert werden. Die Aufnahme des Kernresonanzspektrums in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart zeigt bei $7,62\tau$ ein Singulett für die CH_3 -Protonen und ein Multiplett um $2,9\tau$ für die olefinischen und aromatischen Protonen.

Im IR-Spektrum tritt ein scharfer Peak bei 964 cm^{-1} auf, der der trans $\text{CH}=\text{CH}$ -Schwingung zuzuordnen ist. Weiterhin ist eine Bande für die o-Disubstitution bei 764 cm^{-1} , bei 1600 cm^{-1} die aromatische $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung, bei 3010 cm^{-1} die aromatischen CH -Valenzschwingungen sowie bei 2920 cm^{-1} die CH_3 -Valenzschwingungen erkennbar.

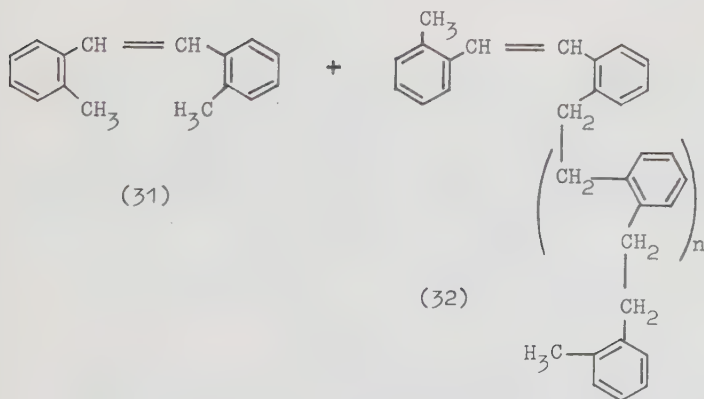
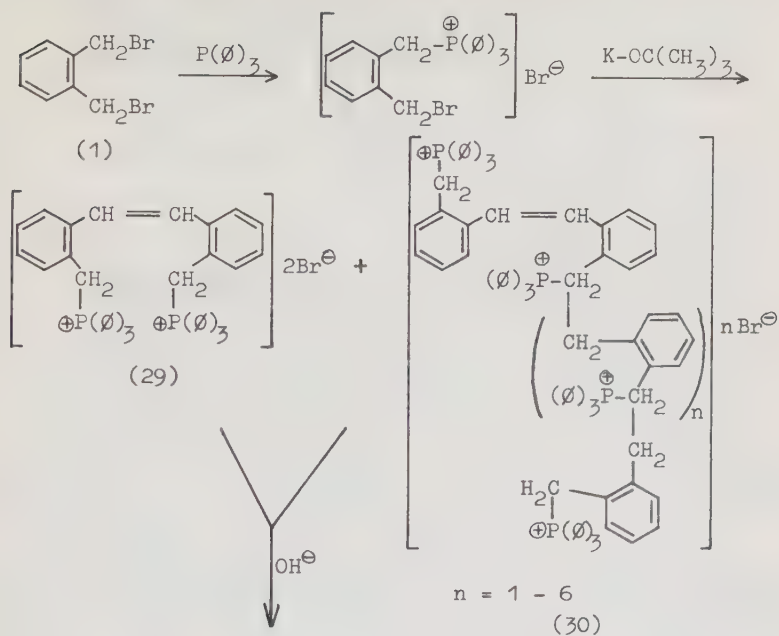
Der Massenpeak bei $m/e = 208$ vervollständigt die bisher gefundenen Daten.

Der sicherste Beweis wurde durch eine Parallelsynthese (Wittig-Reaktion) erbracht: der Mischschmelzpunkt ergibt keine Depression und die aufgenommenen Spektren sind identisch.

Die zweite Fraktion kann aufgrund des IR-Spektrums ebenfalls als Kohlenwasserstoffgemisch identifiziert werden. Im Massenspektrum lassen sich die Molekulationen $m/e = 312$, $m/e = 416$ und $m/e = 520$ erkennen.

69) A.Mondon, Liebigs Ann.Chem. 603, 115 (1957).

Die Reaktion scheint folgendermaßen verlaufen zu sein:

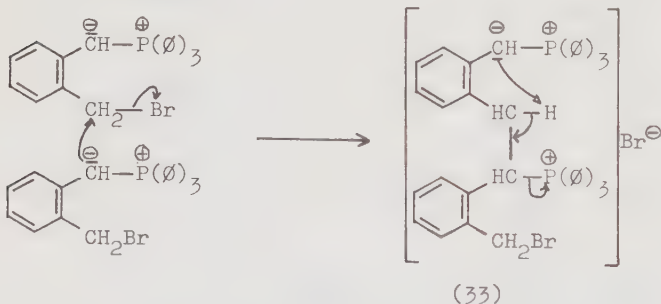


Der Vollständigkeit halber wurde auch der Rückstand der Kugelrohrdestillation massenspektrographisch untersucht. Es ist festzustellen, daß noch drei weitere Polymere jeweils um die Einheit $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ größer von der Masseneinheit $m/e = 624$, $m/e = 728$ und $m/e = 832$ enthalten sind. Das Auftreten höherer Polymerer ist nicht nachweisbar, da der Massenspektrograph keine größeren Massen zählt.

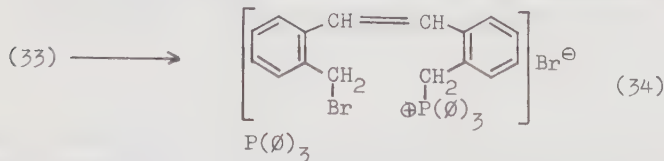
Reaktionsmechanismus

Die Bildung des o,o'-Dimethylstilben (31) läßt sich wie folgt formulieren:

Im ersten Schritt wird eine intermolekulare C-Alkylierung stattfinden.

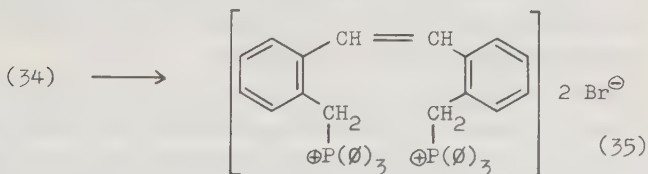


Das in o-Stellung befindliche carbanionische C-Atom der Ylidgruppierung induziert als Base eine intramolekular ablaufende β -Eliminierung unter Bildung des Stilbenmono-phosphoniumsalzes (34) bei gleichzeitiger Abspaltung von Triphenylphosphin (Phosphinnachweis mit Tüpfelprobe)⁷⁰⁾.



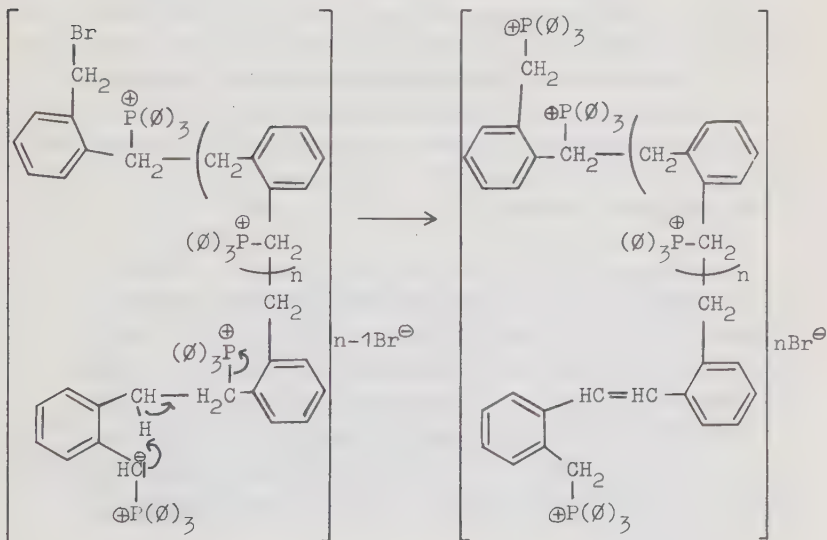
70) H.J.Bestmann und H.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964).

Das entstehende Triphenylphosphin reagiert anschließend mit der $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe zum Stilben-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphoniumbromid) (35):



Die Verseifung dieses Salzes (35) führt dann zum o,o'-Dimethylstilben (31).

Für die Bildung der beschriebenen Polymere (32) kann der gleiche Reaktionsmechanismus angenommen werden:



Die olefinische Doppelbindung wird immer endständig sein, da bei einer erneuten C-Alkylierung des Ylides immer wieder eine $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe entsteht.

Die intramolekulare β -Eliminierung und die anschließende Reaktion der $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe mit dem frei werdenden Triphenylphosphin verläuft mit geringerer Geschwindigkeit als eine zweite C-Alkylierung, da die Ausbeute an o,o'-Dimethylstilben im Verhältnis zu den höhergliederigen Kohlenwasserstoffen sehr gering ist.

In diesem Zusammenhang soll auch der Versuch, das (o-Brommethyl-benzyl)-tricyclohexylphosphoniumbromid herzustellen, erwähnt werden. Das Ergebnis ist jedoch ein Gemisch von Mono- und Bisphosphoniumsalz. Selbst wenn man die Salzbildung bei Raumtemperatur durchführt, wird das gleiche Resultat erzielt. Das hat eindeutig die Titration der Br^- -Ionen ergeben. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß die Salzbildung nicht auf der Stufe des Monosalzes stehenbleibt, da das Tricyclohexylphosphin als stärkere Base mit Alkylhalogeniden leichter reagiert als Triphenylphosphin⁷¹⁾. Der Säurecharakter der Tricyclohexylphosphoniumsalze ist schwächer als der der Triphenylphosphoniumsalze, da der elektronenanziehende induktive Effekt der drei Phenylgruppen das zum Phosphoratom α -ständige H-Atom der Alkylgruppe acider macht.

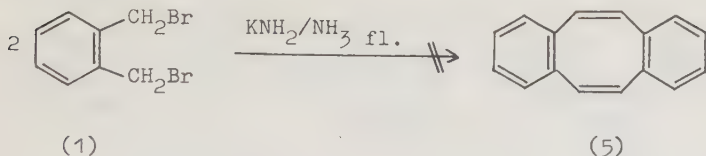
I.6. Umsetzung von o-Xylylenbromid mit Kaliumamid

Jecard-De Kornick und Mitarbeiter⁷²⁾ setzten Dibrommethyldiphenantryl mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu höheren aromatischen Verbindungen unter Abspaltung von Bromwasserstoff um. Analog dazu wurde - ausgehend vom o-Xylylenbromid (1) - die Darstellung des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (5) versucht. Das Ergebnis

71) W.A.Henderson und S.A.Bükler, J.Amer.chem.Soc. 82, 5794 (1960).

72) Jecard-De Kornick, A.Defay, N.and de Ridder, R.Bull, Soc.chim.Belg. 69, 558 (1960).

der Umsetzung waren lediglich polymere Produkte.

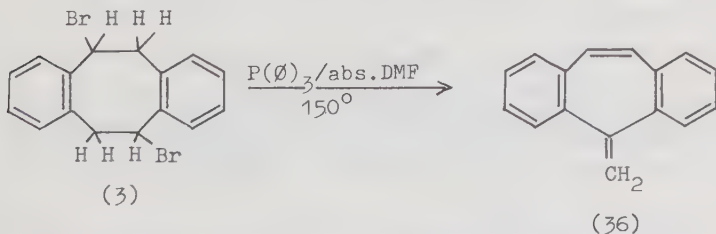


I.7. Umsetzung von 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien mit Triphenylphosphin in abs. Dimethylformamid

Das nach I.1.1. und I.1.2. synthetisierte 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (3) soll mit Triphenylphosphin als Base und abs. Dimethylformamid einer Dehydrobromierung unterworfen werden.

Triphenylphosphin reagiert mit dem entstehenden Bromwasserstoff zu Triphenylphosphinhydrobromid. Nach 48-stündigem Erhitzen unter Rückfluß läßt man abkühlen und fällt mit Äther aus. Es wird nicht das erwartete Triphenylphosphinhydrobromid, sondern Dimethylaminhydrobromid isoliert.

Nach der Aufarbeitung entsteht nicht das 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (5), sondern das 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-cycloheptatrien (36) in sehr guter Ausbeute als farblose Blättchen mit dem Schmelzpunkt 113-114° C.



Das Triphenylphosphin kann quantitativ mit Methyljodid als Methyl-triphenylphosphoniumjodid abgetrennt werden.

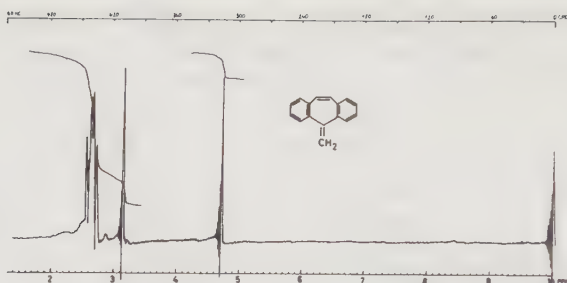


Abb.5: NMR-Spektrum des 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-cycloheptatrien (36)

Das Kernresonanzspektrum zeigt bei $4,78\tau$ ein Singulett für die $=CH_2$ -Protonen, bei $3,21\tau$ ein Singulett für die olefinischen Ringprotonen und von $2,51\tau$ bis $2,82\tau$ ein Multiplett für die aromatischen Protonen.

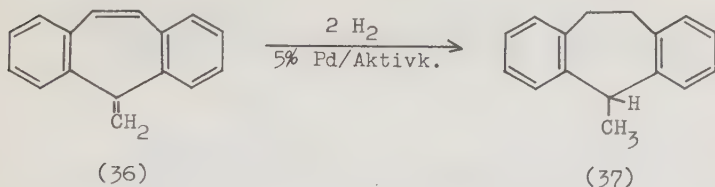
Das IR-Spektrum hat bei 908 cm^{-1} ein scharfes Signal, das die $=CH_2$ -Waggenschwingung der exocyclischen Doppelbindung zeigt. Bei 3000 cm^{-1} findet man die aromatischen CH-Valenzschwingungen, bei 1610 cm^{-1} die aromatischen C=C-Ringschwingungen und bei 1630 cm^{-1} die C=C-Valenzschwingung.

Massenspektrum und Analyse stimmen mit den berechneten Werten überein. A.C.Cope⁷³⁾ erhielt bei der Umsetzung des 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien mit α -Picolin, Lutidin u.a. das gleiche Produkt.

Die Hydrierung des 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-cycloheptatrien in Methanol und 5 % Pd/Aktivkohle als Katalysator bringt eine quantitative Aufnahme von Was-

73) A.C.Cope und S.W.Fenton, J.Amer.chem.Soc. 73, 1673 (1951).

serstoff für die exocyclische und olefinische Doppelbindung.



Das Protonenresonanzspektrum zeigt die erwarteten Signale: ein Quadrublett für das Ringproton bei 5,6 τ , ein Dublett für die CH₃-Protonen bei 8,36 τ , ein Singulett für die -CH₂-CH₂-Ringprotonen bei 6,89 τ und ein Multipllett für die aromatischen Protonen bei 2,93 τ .

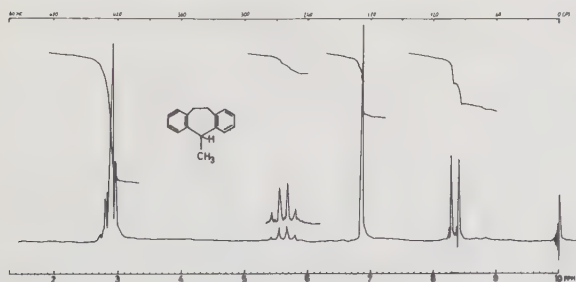
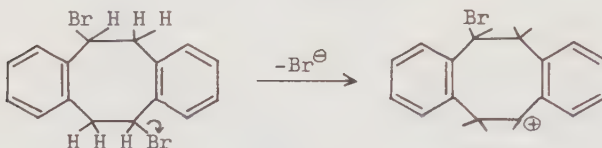


Abb.6: NMR-Spektrum des 1-Methyl-2,3,6,7-dibenz-2,6-cycloheptadien (37)

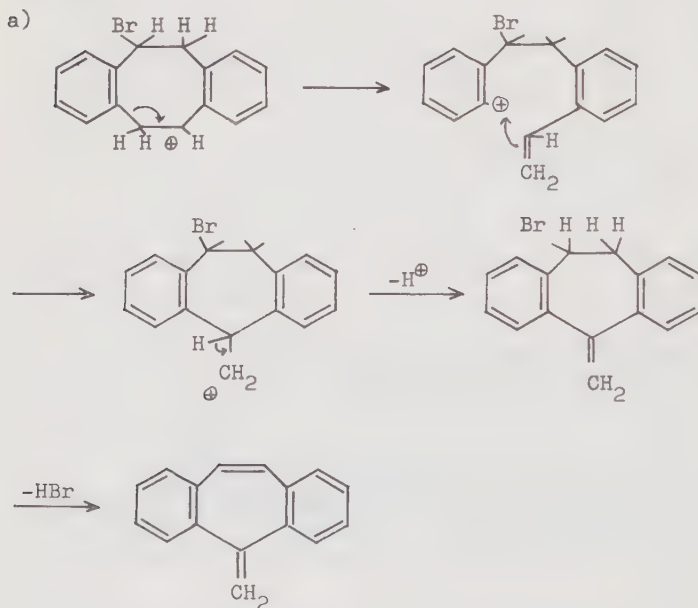
Im IR-Spektrum ist die charakteristische Bande für die exocyclische =CH₂-Valenzschwingung verschwunden. Das Massenspektrum hat eine Massenzunahme von vier zu verzeichnen; Molekülion bei m/e = 208.

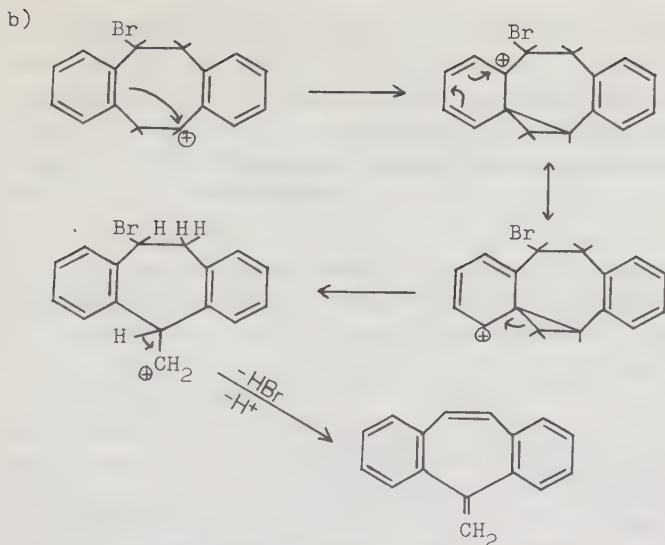
Reaktionsmechanismus

Die Bildung der exocyclischen Doppelbindung ist nur über eine E-1-Reaktion denkbar, bei der sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Carboniumion bildet:



Für den weiteren Ablauf der Reaktion sind zwei Wege möglich:





Durch die quantitative Rückgewinnung des Triphenylphosphin stellt sich die Frage, ob die Dehydrobromierung auf das Triphenylphosphin oder das Dimethylformamid zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wird ein Versuch unter den gleichen Bedingungen (Reaktionsdauer 48 Stunden, Reaktionstemperatur 150° C) ohne Triphenylphosphin durchgeführt. Nach der Aufarbeitung isoliert man ebenfalls 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-cycloheptatrien (36), allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute.

Wird die Dehydrobromierung des 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (3) in Xylol mit Triphenylphosphin durchgeführt, entsteht weder das 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-cycloheptatrien (36) noch das 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (5), sondern das nach der Hälfte der Reaktionszeit ausfallende o-Methylbenzyl-triphenylphosphoniumbromid. Der Mechanismus

des Reaktionsablaufes konnte bisher noch nicht geklärt werden.

Das NMR-Spektrum ist mit dem des unter I.2.1. dargestellten Salzes (6) deckungsgleich.

Das Massenspektrum zeigt den Massenpeak $m/e = 366$.

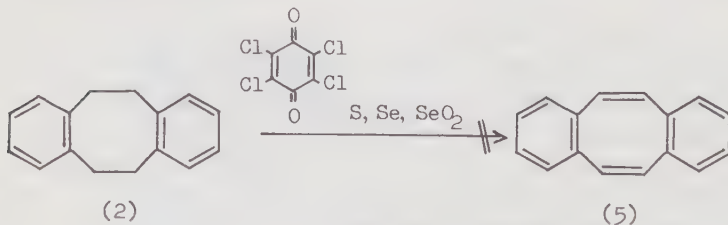
Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

Außerdem entsteht noch ein bei $120-130^{\circ}/0,01$ mm im Kugelrohr destillierbares farbloses zähes Öl. Wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, handelt es sich vermutlich um einen Kohlenwasserstoff. Seine Struktur ist bisher nicht aufgeklärt.

I.8. Dehydrierung des 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien

Weitere Versuche, das 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen zugänglich zu machen, bilden Dehydrierungen mit verschiedenen Reagenzien bei unterschiedlichsten Bedingungen.

Eingesetzt werden Chloranil in Xylol, Schwefel bei $250^{\circ}-300^{\circ}$ C Ölbadtemperatur im Rundkolben und bei $200^{\circ}-250^{\circ}$ C im Einschlußrohr, Selen bei 350° C im Einschlußrohr und Selendioxid in Dioxan/Wasser. Bei allen diesen Oxidationsversuchen kann nur die Ausgangssubstanz isoliert werden, was durch die jeweils durchgeführten Mischschmelzpunkte zwischen isolierter Substanz und Ausgangsprodukt bestätigt wird.

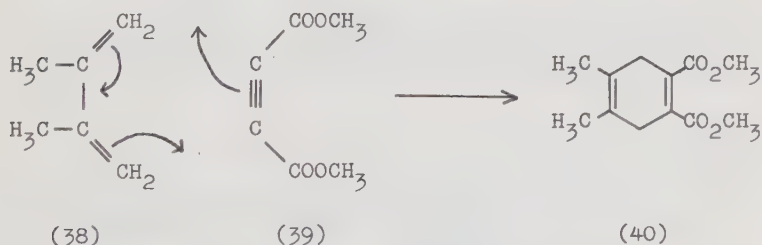


Der negative Verlauf der Dehydrierung könnte damit erklärt werden, daß sich bei diesen Oxidationen kein aromatisches System ausbilden kann. Im Gegensatz dazu ist die auf Seite 53 beschriebene Dehydrierung - allerdings vom Hydroaromaten zum Aromaten - mit sehr gutem Ergebnis durchgeführt worden.

II. 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien

II.1. Umsetzung von 2,3-Dimethylbutadien-1,3 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Die Darstellung des 4,5-Dimethyl-3,6-dihydro-phthal-säuredimethylester⁷⁴⁾ (40) erfolgt mittels einer Diels-Alder-Synthese aus 2,3-Dimethylbutadien-1,3 (38) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (39) in siedendem Benzol:



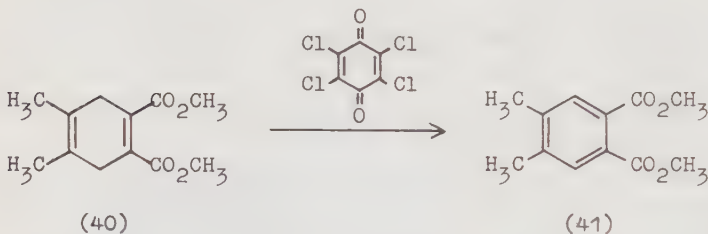
Der in der Literatur beschriebene Siedepunkt und Schmelzpunkt stimmt mit dem gefundenen überein; ebenso zeigen IR-, NMR- und Massenspektrum die erwarteten Daten.

74) V.F.Kucherov, N.Ya.Grigoreva und I.I.Zemskova,
C.A. 1961, 22173i.

II.2. 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester

Die Oxidation des 4,5-Dimethyl-3,6-dihydro-phthalsäuredimethylester (40) zum aromatischen 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester (41) gelingt mit Chloranil in Xylol bei 150° C mit sehr guter Ausbeute.

Das Chloranil geht in das Tetrachlorhydrochinon über und kann nach dem Abkühlen abfiltriert werden.



Im IR-Spektrum erkennt man neben der charakteristischen C=O-Schwingung und C-O-Valenzschwingung der Estergruppierung eine deutliche Verschiebung der C=C-Valenzschwingung des Hydroaromaten bei 1665 cm⁻¹ nach 1600 cm⁻¹ der C=C-Valenzschwingung im Aromaten.

Bei einem Vergleich der NMR-Spektren treten ebenfalls die erwarteten Unterschiede auf:

	Singulett Ring- protonen	Singulett OCH ₃	Singulett CH ₃
Hydroaromat (40)	7,21 τ	6,39 τ	8,41 τ
Aromat (41)	2,68 τ	6,26 τ	7,78 τ

Das Protonenverhältnis stimmt in beiden Spektren.

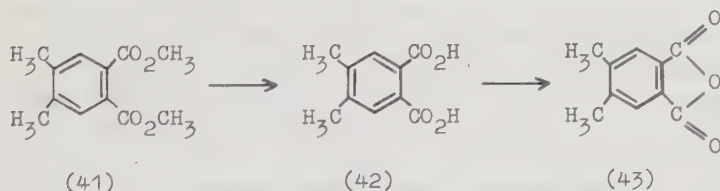
Als Vergleichssynthese kann die von K. Alder und Mitarbeitern⁷⁵⁾ durchgeführte Umsetzung herangezogen wer-

75) K. Alder, R. Maders, W. Krane und P. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 627, 59-78 (1959).

den. Sie setzten o-Xylol und Diazoessigsäuremethylester unter Belichtung zu Norcaradiencarbonsäuremethylesterderivaten um. Diese Ester werden mit Acetylendicarbonsäuredimethylester gespalten und das entstehende Gemisch destillativ getrennt.

Die Siedepunkte der Verbindungen beider Synthesewege sind identisch.

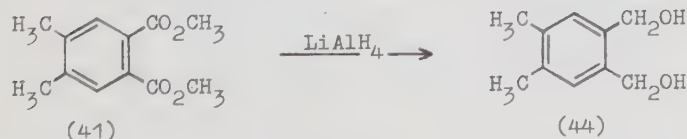
Als Derivat wird nach bekannten Methoden das 4,5-Dimethyl-phthalsäureanhydrid (43) dargestellt. Der Schmelzpunkt von 210°C stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein⁷⁵⁾.



Die sich hier anbietende Bromierung des Anhydrides mit NBS scheitert an der Unlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff.

II.3. 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol

Eine anschließende Lithiumalanatreduktion des 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester (41) in abs. Äther führt zum 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol (44) vom Schmelzpunkt $96-97^{\circ}\text{C}$.



Das Kernresonanzspektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart zeigt die vier erwarteten Singulets:

bei 7,84 τ für die CH_3 -Protonen,

bei 5,5 τ für die CH_2 -Protonen,

bei 6,32 τ für die OH-Protonen und

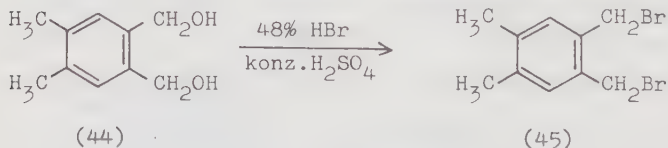
bei 3 τ für die aromatischen Protonen.

IR-Spektrum sowie C-H-Analyse und Massenspektrum vervollständigen den Strukturbeweis.

Eine von J.v.Braun⁷⁶⁾ 1934 gefundene Synthese führt über die Chlormethylierung von o-Xylol mit anschließender Oxidation zum gleichen Endprodukt. Sie ist präparativ nicht verwertbar wegen ihrer schlechten Ausbeuten bei gleichzeitigem großen apparativen Aufwand. Der angegebene Schmelzpunkt deckt sich mit dem oben gefundenen.

II.4. 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol

Die Umsetzung des 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol (44) in 48%iger wäßriger Bromwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure macht nach anschließendem Erhitzen auf 100°-110° C das 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (45) in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Es entsteht nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Benzol als farblose, kristalline Substanz, die bei 118°-119° C schmilzt.



76) J.v.Braun und J.Nelles, Chem.Ber. 67, 1098 (1934).

Mit Hilfe der spektroskopischen Aufnahmen kann die Struktur des 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (45) eindeutig bewiesen werden.

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart: bei 7,82 τ ein Singulett für die CH_3 -Protonen, bei 5,46 τ ein Singulett für die CH_2Br -Protonen und bei 2,92 τ ein Singulett für die phenylischen Protonen. Auch die Verbrennungsanalyse stimmt mit den berechneten Werten überein.

J.v.Braun⁷⁶⁾ gelangte über eine Brommethylierung von o-Xylol zum gleichen Endprodukt mit gleichem Schmelzpunkt.

II.5. Dimerisierung von 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol

Zu einer tiefroten, aus granuliertem Natrium und Tetraphenyläthylen in abs. Tetrahydrofuran dargestellten Lösung tropft man unter starkem Rühren bei -80°C (Aceton/Trockeneis) das 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (45) in abs. Tetrahydrofuran so langsam zu, daß die rote Farbe des Tetraphenyläthandinatium (TDNa) bestehen bleibt. Das Vorhandensein des Tetraphenyläthylen in nur katalytischen Mengen erfordert ein schnelles Regenerieren des TDNa. Aus diesem Grund wird das Natrium granuliert, um eine große Oberfläche zu schaffen. Die tiefe Temperatur von -80°C ermöglicht eine schonende Umsetzung der temperaturempfindlichen Halogenide und unterdrückt weitgehend Polymerisation. Nach der Aufarbeitung kann das 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien (46) in guter Ausbeute isoliert werden; das Trimere - das 2,3,8,9,14,15-Hexamethyl-(a,e,i)-tribenzocyclododecatrien (47) - entsteht als Nebenprodukt.

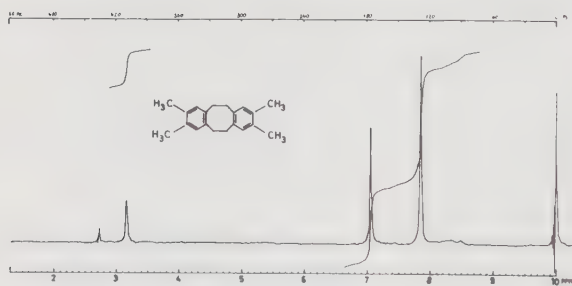
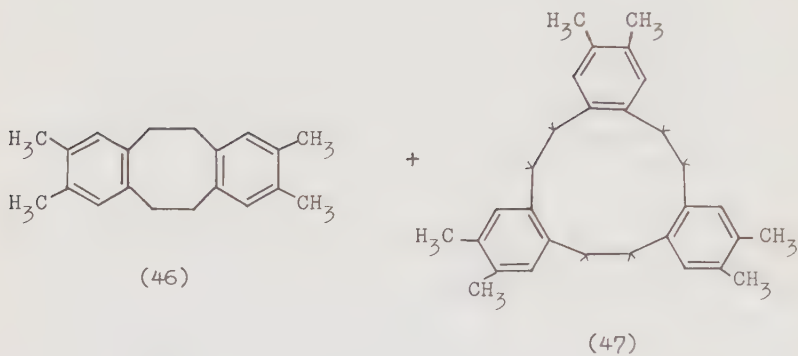
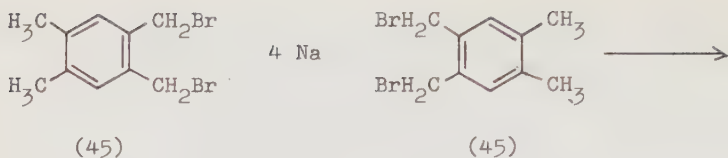
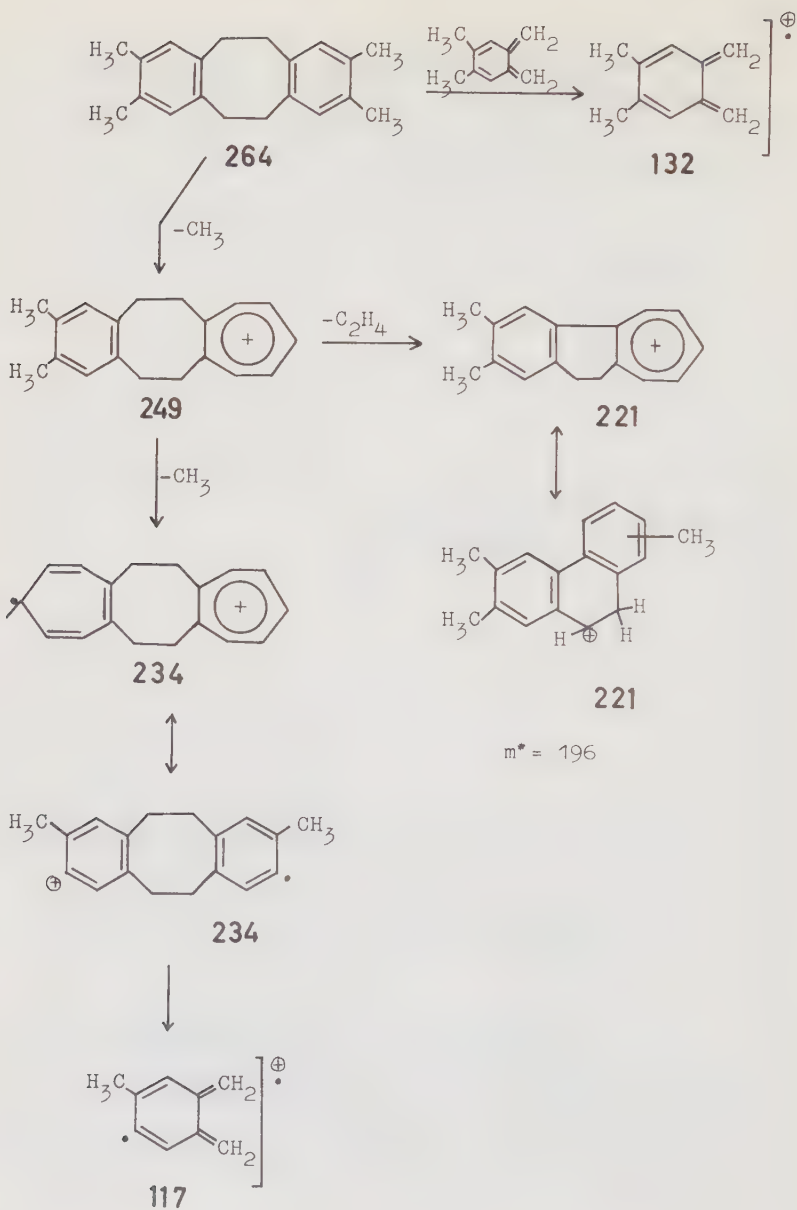


Abb.7: NMR-Spektrum des 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien (46)

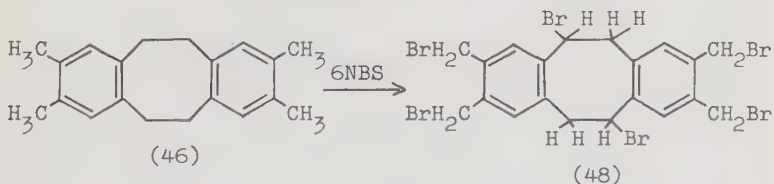
Das Protonenresonanzspektrum gibt bereits einen klaren Strukturbeweis. Das 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien hat drei chemisch verschiedene Protonen-



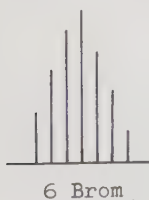
Das als Nebenprodukt entstehende 2,3,8,9,14,15-Hexamethyl-(a,e,i)-tribenzocyclododecatrien (47) kann mit Hilfe der Spektren und der Analyse eindeutig aufgeklärt werden.

II.5.1.) Bromierung des 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien

Zu einer Lösung von 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien (46) in abs. Tetrachlorkohlenstoff wird die sechsfache Menge N-Bromsuccinimid sowie Benzoylperoxid als Initiator zugesetzt. Nach kurzem Erhitzen beginnt die Reaktion unter Aufschäumen; nach dem Aufarbeiten kristallisiert man aus Benzol um und erhält gelbe Kristalle.



Das Massenspektrum zeigt deutlich, daß 6 Mol Brom substituiert wurden. Somit muß das 2,3,8,9-Tetra-(bromomethyl)-5,11-dibrom-(a,e)-dibenzocyclooctadien (48) entstanden sein. Bei der Fragmentierung ist ein sukzessiver Abbau von jeweils einem Bromwasserstoff zu erkennen.



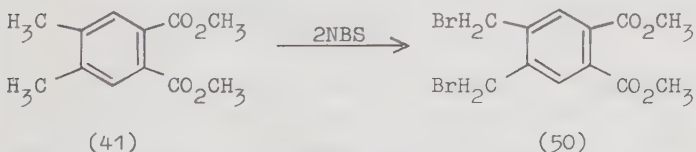
Eine analoge Beobachtung beschreiben L.F.Fieser et.al.¹³⁾ bei der Decarboxylierung der 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen-3,8-dicarbonsäure.

Das ursprüngliche Ziel, das 2,3,8,9-Tetra-(brommethyl)-5,11-dibrom-(a,e)-dibenzocyclooctadien mit Hilfe von sechs Mol Triphenylphosphin in Dimethylformamid in das 2,3,8,9-Tetra-methylphosphoniumsalz des (a,e)-Dibenzocyclooctatetraen zu überführen, wobei parallel zur Salzbildung eine Dehydrobromierung stattfinden sollte, kann wegen der unter I.7. beschriebenen Ringverengung nicht realisiert werden.

III. 2,3,8,9-Tetracarbomethoxy-(a,e)-dibenzocyclooctadien

III.1. Bromierung des 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester

Ein Mol des nach II.1. und II.2. synthetisierten 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylesters läßt man mit zwei Mol N-Bromsuccinimid und Benzoylperoxid als Radikalbildner in abs. Tetrachlorkohlenstoff reagieren. Es wird der 4,5-Bis-(brommethyl)-phthalsäuredimethylester (50) isoliert:

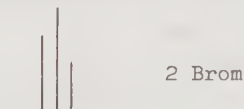


Die Struktur darf aufgrund der Spektren als gesichert angesehen werden.

Das NMR-Spektrum, aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart, zeigt ein Singulett für die CH_3 -

Protonen bei 6,11 τ , ein Singulett für die CH₂-Protonen bei 3,38 τ und ein Singulett für die gleichartigen aromatischen Protonen bei 2,24 τ .

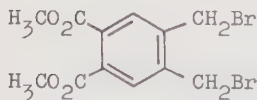
Das Massenspektrum zeigt für die beiden Bromatome die charakteristische Aufspaltung des Massenpeaks bei 380:



IR-Spektrum und Analyse bilden eine wertvolle Ergänzung des Strukturbeweises.

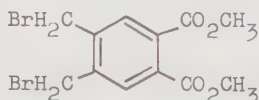
III.2. Dimerisierung des 4,5-Bis-(brommethyl)-phthalsäuredimethylester

Die Reaktion verläuft wie unter II.5. beschrieben, allerdings mit dem Unterschied, daß die rote Farbe des Tetraphenyläthandinatrium beim Zutropfen des 4,5-Bis-(brommethyl)-phthalsäuredimethylester (50) nach grün umschlägt. Nach der Aufarbeitung erhält man farblose, bei 182-184° C schmelzende Kristalle.

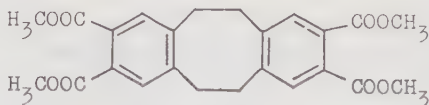


(50)

4 Na



(50)



(51)

Die Struktur kann aufgrund der spektroskopischen Daten und der Analyse aufgeklärt werden.

Die charakteristischen Banden im IR-Spektrum sind die C=O-Schwingung bei 1710 cm^{-1} sowie die C-O-Valenzschwingungen bei 1130 cm^{-1} und 1280 cm^{-1} , die C=C-Ringschwingung bei 1600 cm^{-1} und die aromatischen CH-Waggenschwingungen für ein freies Wasserstoffatom bei 890 cm^{-1} .

Das Protonenresonanzspektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart zeigt folgende drei Singulets: bei $2,58\tau$ die chemisch gleichartigen arom. Protonen, bei $6,14\tau$ die CH_3 -Protonen und bei $6,82\tau$ die CH_2 -Protonen.

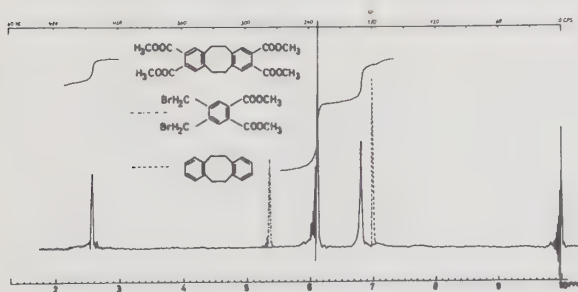


Abb.10: NMR-Spektrum des 2,3,8,9-Tetracarbomethoxy-(a,e)-dibenzocyclooctadien (51)

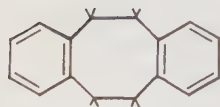
Auch der Vergleich der kernresonanzspektroskopischen Daten mit denen des Ausgangsprodukts und des unsubstituierten 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien (2) bestätigt, daß der erwartete Tetraester des 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien entstanden ist.

Die CH_2 -Protonen treten auf bei

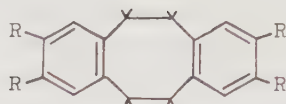
6,97 τ ⁷⁷⁾

5,38 τ

6,82 τ



$-\text{CH}_2\text{Br}$



$\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$

Die Protonen der CH_2Br -Gruppe sind verschwunden und die Ringprotonen sind durch die Carbmethoxygruppen um 0,15 τ nach tieferem Feld verschoben.

Vervollständigt wird der Strukturbeweis durch das Massenspektrum, das die errechnete Masseneinheit $m/e = 440$ zeigt.

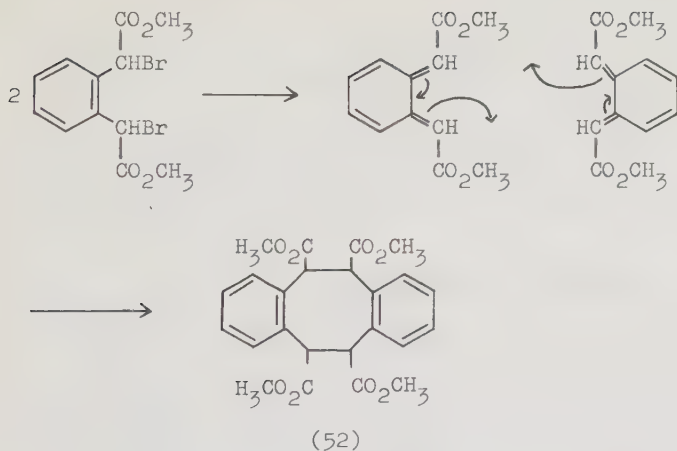
Der Reaktionsverlauf vollzieht sich nur in einer Richtung, nämlich in der Umsetzung des Bromides mit dem Natrium. Eine Reaktion der Esterkomponente mit dem Natrium (Acyloinkondensation) wird bei dieser tiefen Temperatur unterdrückt.

Eine ähnliche Synthese von A.T.Blomquist und Mitarbeitern⁷⁸⁾ führte zum 5,6,11,12-Tetramethoxy-(a,e)-dibenzocyclooctadien (52). Die Esterkomponenten sind in diesem Fall an den Cyclooctadienring substituiert und der Verlauf der Reaktion führt über ein o-chinoides

77) L.A.Errede, J.Amer.chem.Soc. 83, 949 (1961).

78) A.T.Blomquist, Y.L.Meinwald, Ch.G.Bottomley und P.W.Martin, Tetrahedron Letters 1960, 13-17.

Zwischenprodukt:



IV. Derivate des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen

IV.1. 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol

Das nach II.1., II.2., II.3. und II.4. dargestellte 1,2-Bis-(bromomethyl)-4,5-dimethylbenzol (45) wird in 80%igem Äthanol mit der äquimolekularen Menge Kaliumcyanid umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren schmilzt das erhaltene Dinitril bei $127-129^\circ \text{C}$.



Im IR-Spektrum erscheint die charakteristische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung als scharfes Signal bei 2240 cm^{-1} .

Das in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart aufgenommene Kernresonanzspektrum zeigt drei Singulets:

bei 7,79 τ die CH_3 -Protonen,

bei 6,36 τ die CH_2 -Protonen und

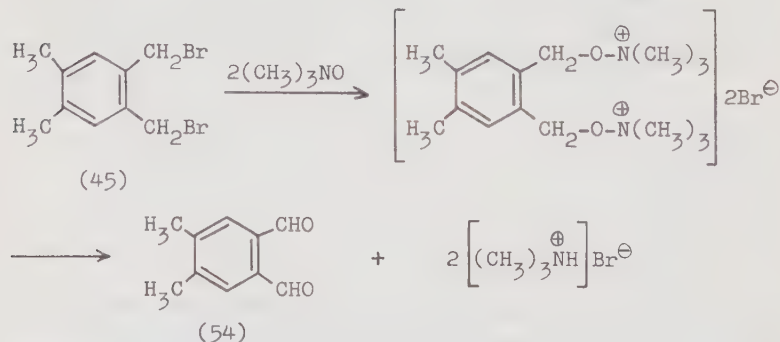
bei 2,28 τ die phenylischen Protonen.

Das Protonenverhältnis ist 3:2:1.

Auch die Daten des Massenspektrums ($m/e = 184$) und der Analyse stimmen mit den errechneten Werten überein.

IV.2. 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd

Die Synthese erfolgt nach der von V.Franzen und S.Otto⁷⁹⁾ gefundenen Methode zur Darstellung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit wasserfreiem Trimethylaminoxid in Chloroform. Die Isolierung des als Zwischenprodukt entstehenden Oniumsalzes ist nicht erforderlich und die sich so ergebende Eintopfreaktion ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Aldehyden. Die dabei ablaufende Hofmann-Eliminierung verläuft überwiegend als β -Eliminierung. Die Protonenabspaltung wird durch die Anwesenheit des benachbarten Heteroatoms noch erleichtert.



79) V.Franzen und S.Otto, Chem.Ber. 94, 1360-1368 (1961).

Die Struktur des 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd (54) wird durch die Aufnahme des IR-, NMR- und Massenspektrums bewiesen.

Im IR-Spektrum tritt die C=O-Valenzschwingung bei 1680 cm^{-1} auf.

Das Kernresonanzspektrum, aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart, zeigt für die drei Singulets ein Protonenverhältnis von 3:1:1, und zwar bei $7,63\text{ }\tau$ die CH_3 -Protonen, bei $2,20\text{ }\tau$ die phenylischen Protonen und bei $1,02\text{ }\tau$ die Methin-Protonen.

Das Molekülion ist im Massenspektrum bei $m/e = 164$ zu erkennen.

Da der 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd (54) als Ausgangsprodukt zur Darstellung der Tetramethylderivate des Dibenzocyclooctatetraens dienen soll, befriedigt die Ausbeute nicht. Es muß demzufolge nach weiteren Methoden gesucht werden:

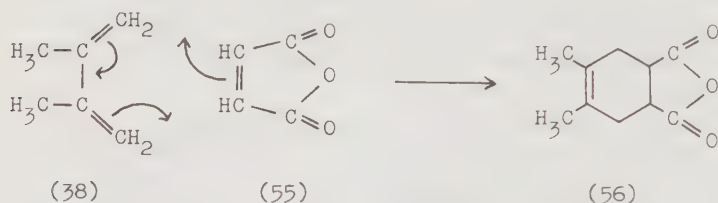
- a) Aufgrund des vorhandenen Dibromides (45) bietet sich die Oxidation mit Pyridin-N-Oxid⁸⁰⁾ an, die ebenfalls über - hier stabile - Oniumsalze erfolgt. Diese Reaktion führt nicht zum Ziel; man isoliert das Ausgangsprodukt.
- b) Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung des 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester (41) mit Natriumalanat⁸¹⁾ in abs. Tetrahydrofuran bei -80° C . Auch hier kann nur das Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

80) W.Feeley, W.L.Lehn und V.Boekelheide, J.org.Chem. 22, 1135 (1957).

81) L.I.Zakharkin, V.V.Gavrilenko, D.W.Maslin und I.M.Khorlina, Tetrahedron Letters. Nr. 29, 2088-2089 (1963).

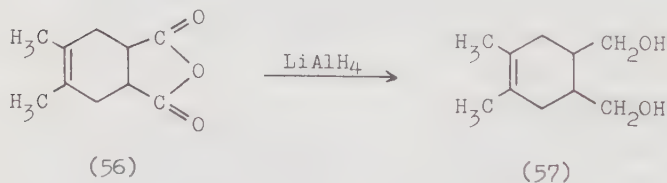
c) Eine andere Methode, den 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd zu synthetisieren, verläuft über die folgenden Stufen:

Zunächst führt man eine Diels-Alder-Reaktion analog E.H.Farmer⁸²⁾ von 2,3-Dimethylbutadien-1,3 (38) mit Maleinsäureanhydrid (55) in Benzol durch.

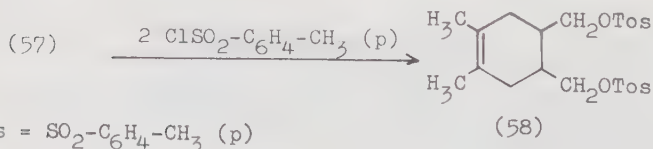


Das 4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (56) kristallisiert in prachtvollen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° C in quantitativer Ausbeute.

Die anschließende Lithiumalanatreduktion⁸³⁾ führt zum 4,5-Dimethyl-1,2-bis-(hydroxymethyl)-cyclohexen-(4) (57).



Die weitere Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid in abs. Pyridin ergibt in glatter Reaktion das Tosylat.



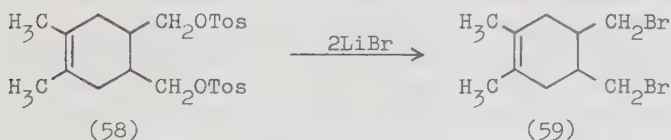
Das NMR-Spektrum zeigt bei $2,4\tau$ das AB-Spektrum der acht aromatischen Protonen (zweimal je vier) der beiden Tosylreste, bei $7,55\tau$ das Singulett der Methylprotonen der Tosylreste, bei $6,1\tau$ das Dublett der $\text{CH}_2\text{-O}$ -Protonen, bei $8,53\tau$ das Singulett der CH_3 -Protonen des Cyclohexenringes und von $7,62\tau$ bis $8,25\tau$ ein breites Multiplett der Ringprotonen.

Die O-SO_2 -Schwingungen des Tosylates sind im IR-Spektrum bei 1178 cm^{-1} und 1360 cm^{-1} als scharfe Banden zu erkennen.

Das Ditosylat (58) soll auf zwei verschiedenen Wegen in den entsprechenden Aldehyd übergeführt werden, einmal durch Umsetzung mit wasserfreiem Trimethylamin-oxid⁷⁹⁾ und zum anderen mit Dimethylsulfoxid⁸⁴⁾ als Oxidationsmittel. In beiden Fällen wird jeweils das Ausgangsprodukt isoliert.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die Darstellung des Ditosylates des 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol (44) nicht gelingt, was sich auf sterische Einflüsse zurückführen läßt. Analoge Beobachtungen an ähnlichen Systemen beschreibt S.Lange⁸⁵⁾.

Das Ditosylat (58) wird mit Lithiumbromid in Diäthylketon in das 4,5-Dimethyl-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexen-(4) (59) umgesetzt. Man erhält eine bei $109^\circ\text{-}111^\circ\text{ C}$ im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeit.



82) E.H.Farmer und F.L.Warren, J.chem.Soc.(London) 1929, 897.

83) E.Buchta und G.Scheurer, Chem.Ber. 89, 1010 (1956).

84) N.Kornblum, J.Amer.chem.Soc. 81, 4113 (1959).

85) S.Lange, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1969.

Die Struktur ist durch die spektroskopischen Daten gesichert. Vergleicht man das NMR-Spektrum des Ditosylates (58) mit dem des Dibromides (59), so fehlen die Signale des Tosylrestes und neue Signale treten bei den erwarteten τ -Werten auf (ein Dublett bei 6,65 τ für die CH_2Br -Protonen, ein breites Multiplett von 7,75 τ bis 8,1 τ für die Ringprotonen und ein Singulett für die CH_3 -Protonen bei 8,41 τ).

- d) Das erhaltene 4,5-Dimethyl-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexen-(4) (59) dient als Ausgangssubstanz für zwei weitere Aldehydsynthesen, und zwar setzt man es einmal mit wasserfreiem Trimethylaminoxid⁷⁹⁾ und weiterhin mit Pyridin-N-Oxid⁸⁰⁾ bei verschiedenen Reaktionsbedingungen um. Es wird jeweils das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

Um das Dibromid präparativ zu nutzen und um gleichzeitig auf unabhängigem Weg eine Vergleichssynthese für das 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (45) zu bekommen, bietet sich eine Dehydrierung an. Sie wird mit Chloranil in Xylol bei schonender Temperatur (ca. 100° C) durchgeführt. Das Ergebnis ist zwar präparativ von geringer Bedeutung, doch findet die allgemeine Regel, daß die Leichtigkeit der Dehydrierung mit der Anzahl der schon vorhandenen Doppelbindungen steigt, volle Bestätigung.

Der Mischschmelzpunkt des unter II.4. dargestellten 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (45) mit dem isolierten Produkt zeigt keine Depression.

- e) Einem weiteren Versuch wird der Weg von D.L.Hufford⁸⁶⁾ zugrunde gelegt, und zwar wird 2,3-Dimethylbutadien-1,3 und 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran im Bombenrohr bei 200° C in einer Diels-Alder-Synthese umgesetzt.

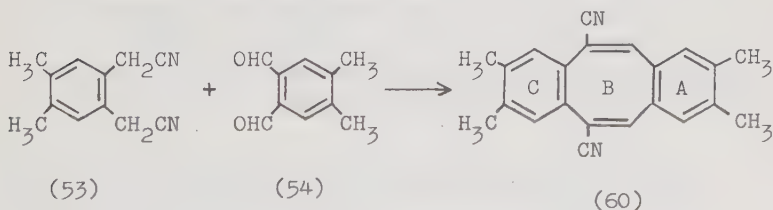
86) D.L.Hufford et.al., J.Amer.chem.Soc. 74, 3014 (1952).

Die Reaktion verläuft glatt und in guter Ausbeute. Nach kurzem Stehen beginnt der 4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-phthalaldehyd zu polymerisieren und nach ca. drei Stunden tritt das Singulett der CHO-Protonen bei 0,16 τ nicht mehr auf.

Bei der nachfolgend beschriebenen Kondensation des 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd mit dem 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol muß auf die Darstellung des Aldehyds aus dem 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol und Trimethylaminoxid zurückgegriffen werden.

IV.3. 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen

Dieser Synthese wird die Methode von L.F.Fieser¹³⁾ zugrunde gelegt. Es findet eine Kondensation des 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd (54) mit dem 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol (53) in abs. Äthanol und Natriumäthylat als Base statt.



Das Natriumäthylat, in abs. Äthanol gelöst, tropft man unter Rückfluß zu, und nach kurzer Zeit fällt das farblose kristalline 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen (60) vom Schmelzpunkt 268-270°C aus, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Bei der Umsetzung muß unbedingt darauf geachtet werden, daß keine Bromide - weder aus der Aldehyddarstellung noch aus der Nitrildarstellung - als Verunreinigung zugegen

sind, da das Äthylat bevorzugt mit den Bromiden reagiert und somit die Ausbeuten erheblich verringert.

Die Aufklärung der Struktur erfolgt mit Hilfe der aufgenommenen IR-, NMR- und Massenspektren sowie der Analyse.

Das in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart aufgenommene Kernresonanzspektrum zeigt vier Signale:

bei $7,86\tau$ ein Singulett für die CH_3 -Protonen, bei $3,18\tau$, bei $2,96\tau$ und bei $2,56\tau$ jeweils ein Singulett, das den olefinischen und den chemisch nicht gleichartigen phenylischen Protonen zuzuordnen ist. Die Integration ergibt ein Protonenverhältnis von 6:1:1:1. Die chemische Ungleichheit der phenylischen Protonen ist auf die in 6- und 11-Stellung substituierten Nitrilgruppen zurückzuführen, die eine magnetische Anisotropie verursachen. Angesichts dieser Tatsache kann angenommen werden, daß die Protonen des Ringes A bei $3,18\tau$, die des Ringes B bei $2,56\tau$ und die des Ringes C bei $2,96\tau$ auftreten. Um eine genaue Zuordnung zu ermöglichen, müßten die olefinischen Protonen deuteriert und in einem zweiten Versuch einer der beiden Benzolringe tetramethyliert werden.

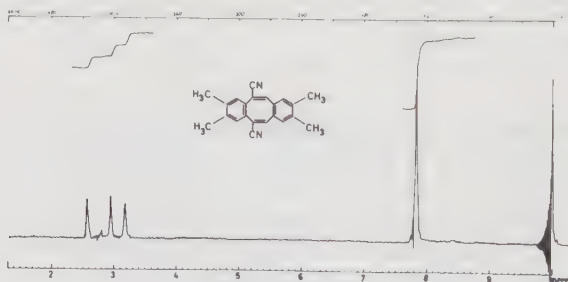
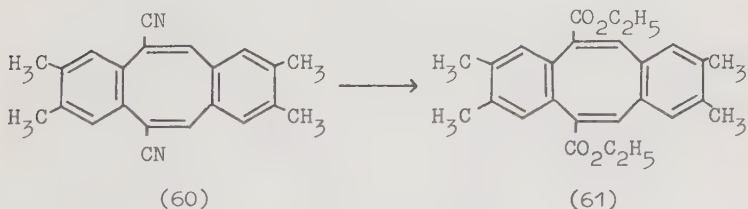


Abb.11: NMR-Spektrum des 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen (60)

Im IR-Spektrum liegt die charakteristische C=N-Valenzschwingung bei 2220 cm^{-1} ; das Massenspektrum zeigt das Molekölion $m/e = 310$; die Werte der Verbrennungsanalyse stehen im Einklang mit den berechneten Werten.

IV.4. 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicarbäthoxy-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen

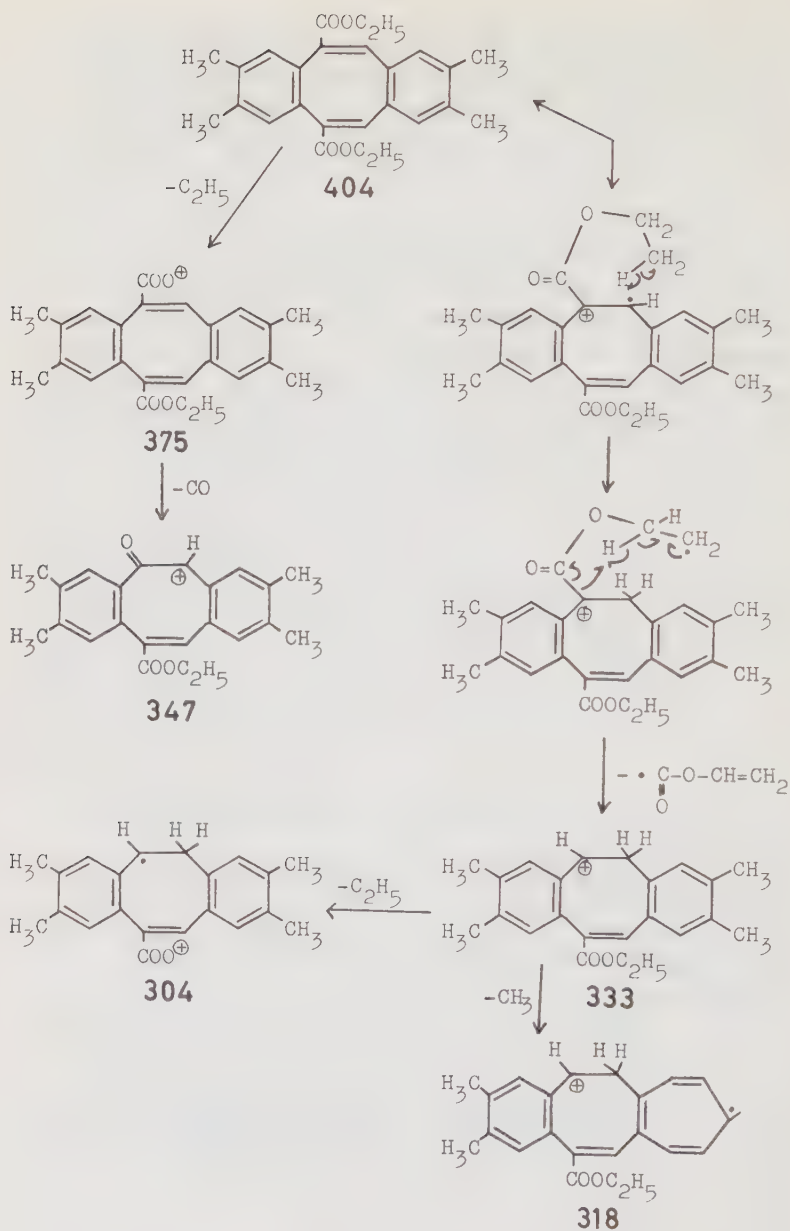
In eine Lösung von 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen (60) in abs. Äthanol wird wasserfreies Chlorwasserstoffgas geleitet. Es ist ein stark exothermer Vorgang. Anschließend erhitzt man am Rückfluß, wobei das gebildete Ammoniumchlorid ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt die farblose kristalline Substanz (61) bei $280\text{--}281^{\circ}\text{C}$.



Die Struktur darf aufgrund der aufgenommenen Spektren als gesichert gelten.

Das Massenspektrum zeigt den errechneten Molekularpeak bei $m/e = 404$.

Die Fragmentierung ist der folgenden Übersicht zu entnehmen.



letts (bei 2,24 τ , 3,12 τ und 3,22 τ) für die aromatischen und olefinischen Protonen. Hier tritt wiederum die magnetische Anisotropie in Erscheinung, hervorgerufen durch die Carbonsäurereste. Für eine genaue Zuordnung müßte man auch in diesem Fall die olefinischen Protonen deuterieren und in einer zweiten Reaktion einen der beiden Benzolringe tetramethylieren.

Das IR-Spektrum ist für die Betrachtung der funktionellen Gruppen von Bedeutung, und zwar erscheint bei 3320 cm^{-1} die OH-Valenzschwingung (Carbonsäuren), bei 1680 cm^{-1} die C=O-Valenzschwingung und die C-O-Schwingung bei 1215 cm^{-1} .

Von weiterem Interesse ist das Massenspektrum; das Molekölion $m/e = 348$ ist mit dem berechneten Molekulargewicht identisch.

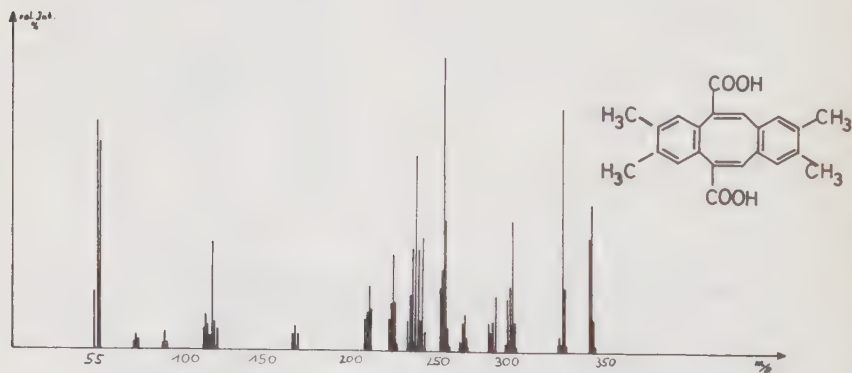
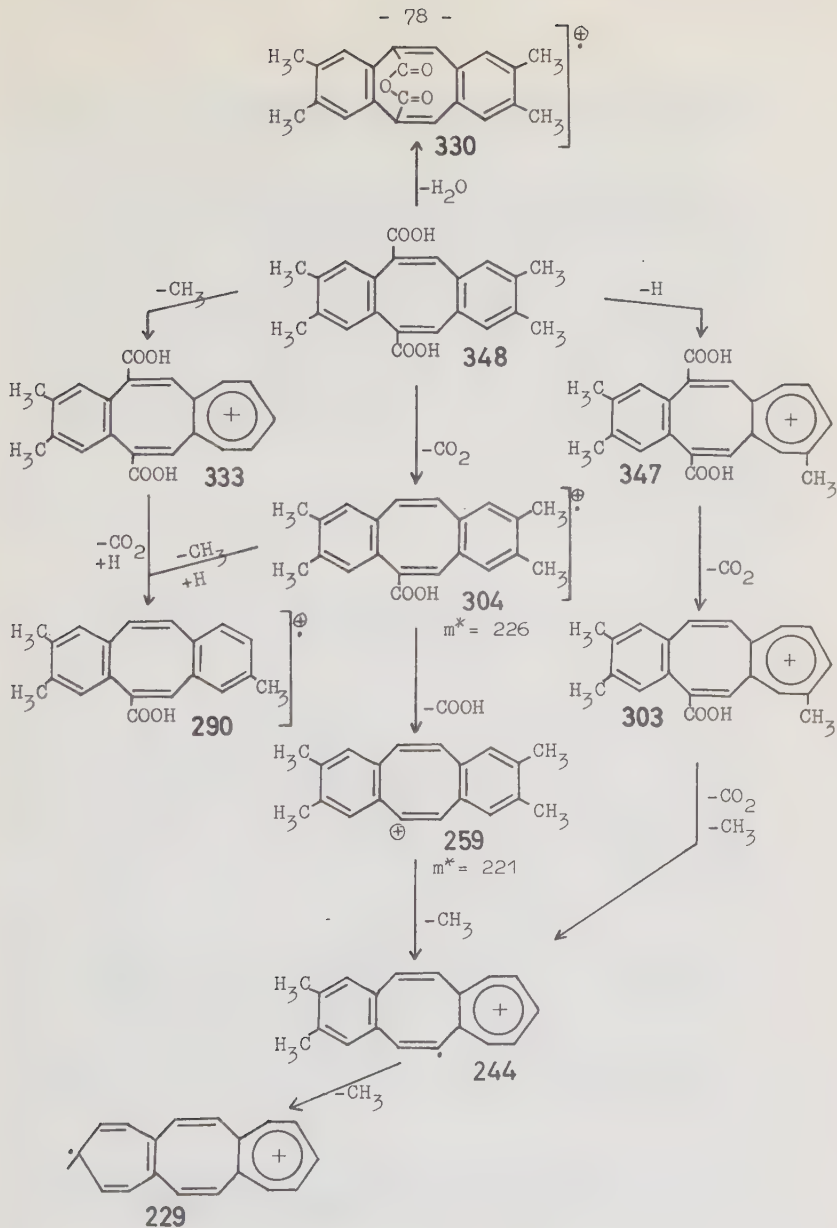


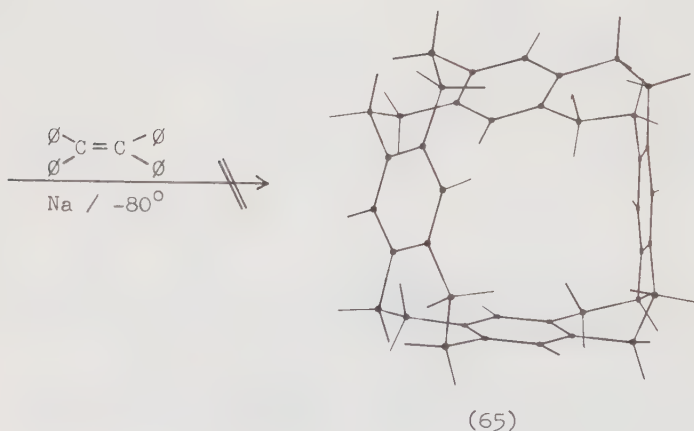
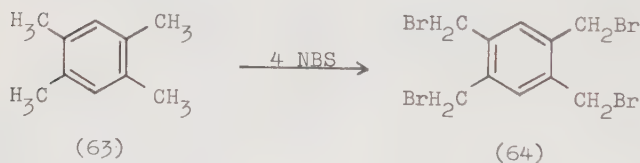
Abb.13: Massenspektrum der 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen-6,11-dicarbonsäure (62)



V. Umsetzungen mit 1,2,4,5-Tetramethyl-benzol

V.1. Bromierung zum 1,2,4,5-Tetra-(brommethyl)-benzol und anschließende Wurtz-Fittig-Reaktion

Die Bromierung des 1,2,4,5-Tetramethyl-benzol (63) mit vier Mol NBS in abs. Tetrachlorkohlenstoff erfolgt nach der Methode von W.Ried⁸⁷⁾. Das isolierte 1,2,4,5-Tetra-(brommethyl)-benzol (64) wird nach der unter II.5. erläuterten Reaktionsweise umgesetzt mit dem Ziel, das "Coronan" über das "Hexadecahydro-Coronan"(65) darzustellen.



87) W.Ried und H.Boden, Chem.Ber. 89, 2328 (1956).

Die Aufarbeitung erweist sich als äußerst schwierig, da der entstandene Kohlenwasserstoff mit Äther nicht extrahierbar ist. Er wird deshalb abgesaugt; alle Umkristallisierungsversuche scheitern. Die Substanz wird danach in siedendem Xylol gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt. Die anschließenden langwierigen Trennungsversuche mittels Säulen-(Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II, Laufmittel Benzol/Cyclohexan 1:1) und Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G-Platten, Cyclohexan/Benzol 3:1) führen zur Isolierung einer Reihe unterschiedlicher Fraktionen.

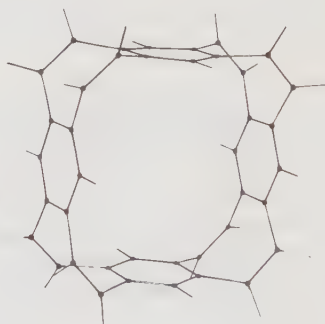
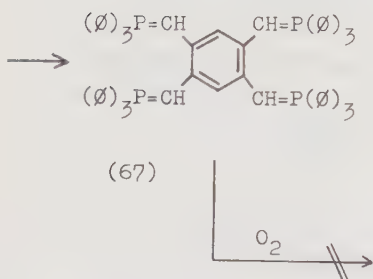
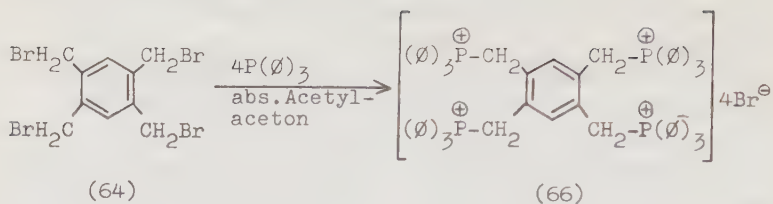
Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs an, dem aufgrund des NMR- und des Massenspektrums eine Polymerstruktur zugeordnet werden muß.

V.2. Umsetzung des Durol-1,2,4,5-tetrakis-(triphenylphosphoniumbromid) zum Ylid und anschließende Autoxidation

Ein Mol 1,2,4,5-Tetra-(brommethyl)-benzol (64) wird mit vier Mol Triphenylphosphin in siedendem Acetyl-aceton unter N_2 -Atmosphäre zum Durol-1,2,4,5-tetrakis-(triphenylphosphoniumbromid) (66)⁸⁸⁾ umgesetzt. Dieses Salz überführt man mit dem Dimethylsulfinat-Anion²³⁾ in das Ylid (67) und unterwirft es einer Autoxidation. Der Reaktionsverlauf ist exotherm. Nach ca. einer Stunde, bei Aufnahme von 85,9 % Sauerstoff, ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung bringt neben Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid ein sich nach Säulen-(Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II, Benzol/Cyclohexan als Laufmittel) und Dünnschichtchromatographie erweisendes Polymerengemisch, aber nicht die erwartete Sub-

88) C.A.Dornfeld und L.E.Thielen, United States Patent Office 2865964 (1958).

stanz, das "Coronan" (68).

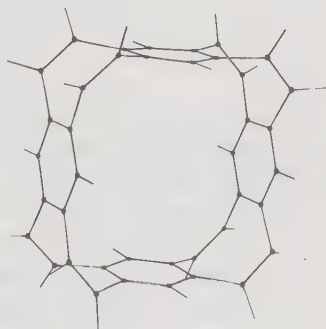
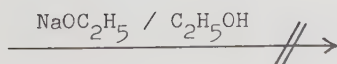
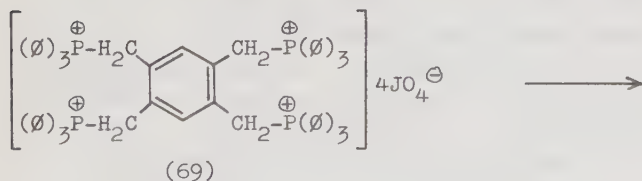
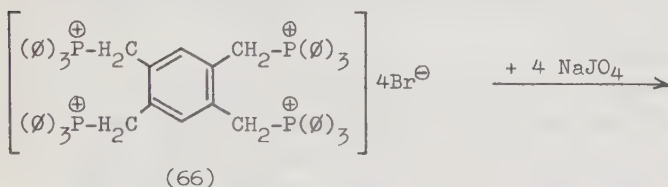


(68)

V.3. Oxidation mit Perjodat

Wie H.J. Bestmann und Mitarbeiter⁵⁶⁾ zeigen konnten, handelt es sich bei der Oxidation von Phosphoryliden mit Perjodat um eine schonende Methode, die besonders bei Darstellung empfindlicher Kohlenwasserstoffe die Autoxidation übertrifft. Aus diesem Grund wird das Durol-1,2,4,5-tetrakis-(triphenylphosphoniumbromid) (66) mit Natriumperjodat in das entsprechende Phosphonium-

perjodat übergeführt. Diese Salze sind in Wasser schwer löslich und fallen so bei der Reaktion aus. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur über P_2O_5 zeigt das Durol-1,2,4,5-tetrakis-(triphenylphosphoniumperjodat) (69) einen Zersetzungspunkt von $128^\circ C$. Die Überführung in das Ylid und die sich anschließende Oxidation wird bei $5^\circ-10^\circ C$ in abs. Äthanol und Natriumäthylat als Base vorgenommen. Nach 24-stündigem Rühren ist die rote Ylidfarbe verschwunden.



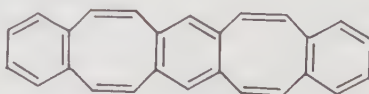
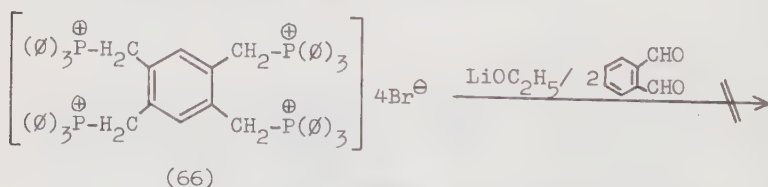
(68)

Nach der Säulenchromatographie (Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II, Laufmittel Benzol/Cyclohexan 1:1) erweisen sich die einzelnen isolierten Fraktionen als polymere Produkte. Dies wird auch durch die spektroskopischen Daten bestätigt.

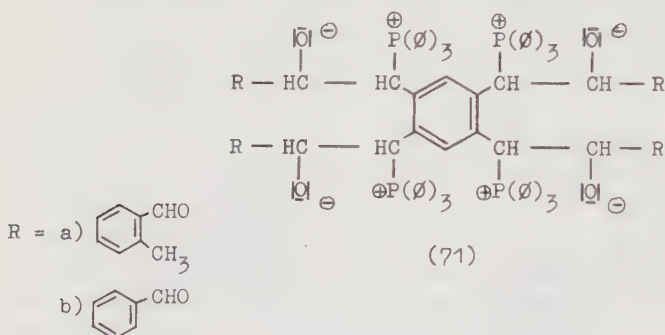
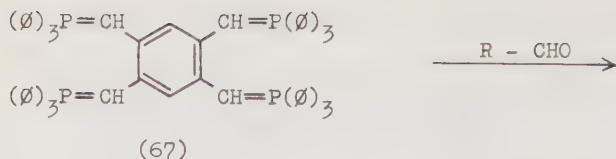
V.4. Umsetzung des Durol-1,2,4,5-tetrakis-(triphenylphosphoniumbromid) mit o-Phthalaldehyd, o-Tolualdehyd und Benzaldehyd

a) o-Phthalaldehyd

Die Umsetzung erfolgt analog der von C.E.Griffin¹¹⁾ gefundenen Methode. Das Phosphoniumsalz (66) und o-Phthalaldehyd werden in abs. Dimethylformamid gelöst und Lithiumäthylat in abs. Äthanol zugetropft. Es bildet sich das dunkelrote Ylid, das nach Ablauf der Reaktion wieder verschwindet. Nach der Aufarbeitung isoliert man Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphin (das mit Methyljodid als Methyltriphenylphosphoniumjodid abgetrennt wird) und ein festes Produkt. Letzteres wird in Benzol gelöst und an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II mit Benzol/Cyclohexan im Verhältnis 1:1 als Laufmittel chromatographiert.

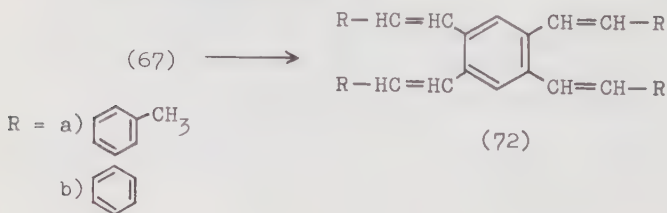


Jede der isolierten Fraktionen zeigt im IR-Spektrum ein Signal bei 1680 cm^{-1} , das der C=O-Schwingung zu-



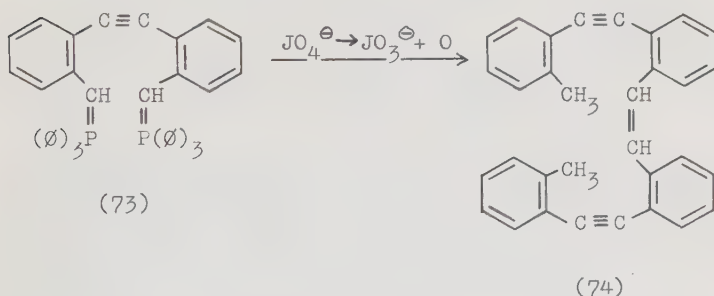
Die Betaine können mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren aufgeklärt werden.

Die Bildung dieser Betaine steht mit den Ergebnissen von M.Schlosser⁵¹⁾ in völligem Einklang. Der Versuch einer pyrolytischen Triphenylphosphinoxidabspaltung ist fehlgeschlagen. Um die Betainbildung, die durch das Lithiumbutylat hervorgerufen wird, zu umgehen, wird das Ylid mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak hergestellt. Die Umsetzung mit o-Toluyaldehyd erfolgt in abs.Benzol. Die anschließende Aufarbeitung bringt nur sehr geringe Ausbeuten an Kohlenwasserstoff (72).



Die genannten Ylide, das o-Xylylen-bis-triphenylphosphoran, das Tolan-o,o'-bis-(methylen-triphenylphosphoran) und das Benzol-1,2,4,5-tetra-(methylen-triphenylphosphoran), zeichnen sich durch hohe Stabilität aus, die durch mesomere Effekte hervorgerufen wird. Man kann sie ohne Gefahr der Zersetzung einige Stunden an der Luft stehen lassen.

Somit kann erklärt werden, warum alle Versuche der Autoxidation und Oxidation zu polycyclischen Verbindungen an der Stabilität gegenüber Sauerstoff scheiterten. Lediglich die Oxidation mit Perjodat führt beim Tolan-o,o'-bis-(methylen-triphenylphosphoran) (73) zum o,o'-Bis-(o-methyl-phenäthynyl)-stilben (74):



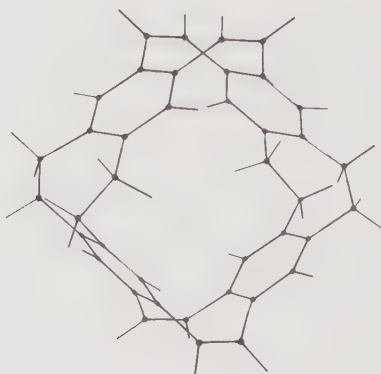
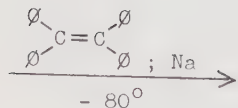
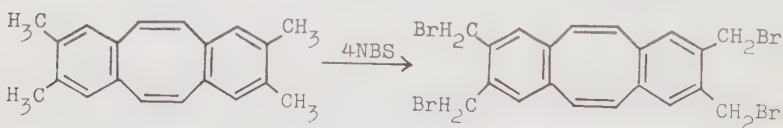
Alle Substanzen können mit Hilfe spektroskopischer Messungen identifiziert werden.

VI. Ausblick

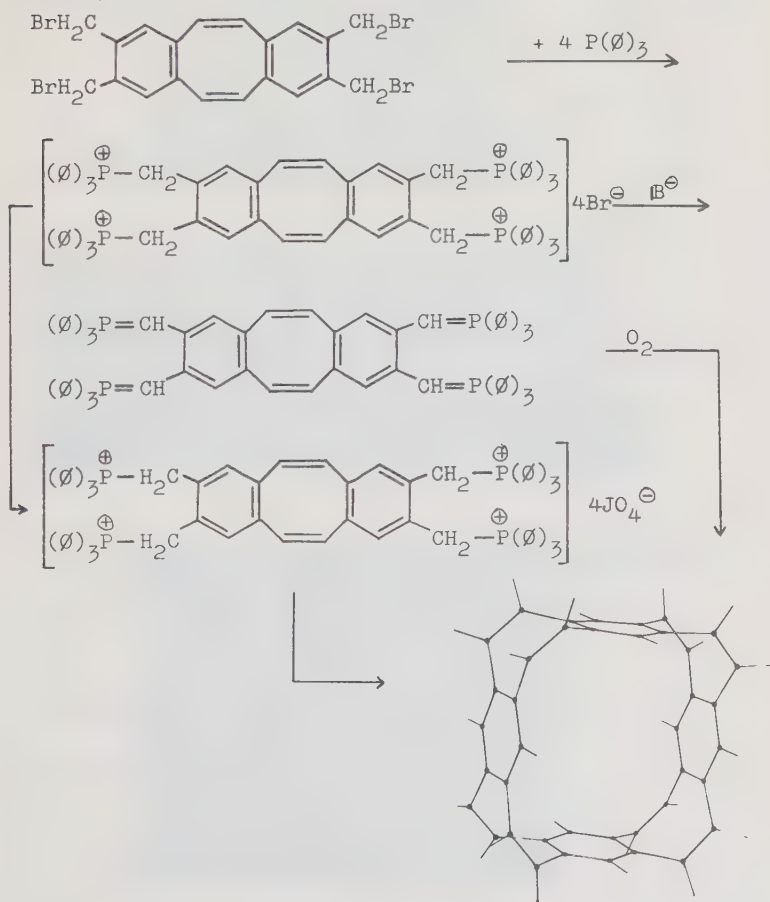
Der positive Verlauf einer Totalsynthese zu einem polycyclisch in sich geschlossenen Ringsystem, welches aus vier Benzol- und vier Cyclooctatetraenringen in abwechselnder Folge bestehen sollte (68), war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht festzustellen.

Die aufgrund der umfangreichen Vorarbeiten für diese Synthese erhaltenen Ergebnisse bilden eine gute Ausgangsbasis für weitere Überlegungen zur Darstellung des gesuchten polycyclischen Ringsystems "Coronan" (68):

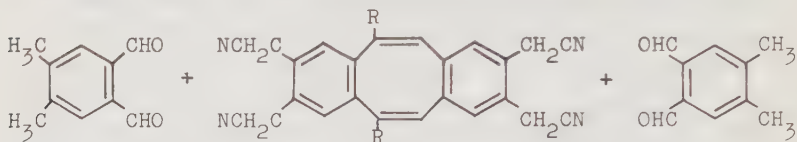
1.) Die Darstellung des 2,3,8,9-Tetrakis-(brommethyl)-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen aus dem 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen mit der äquimolekularen Menge N-Bromsuccinimid und der anschließende Versuch einer radikalischen Dimerisierung würden zum "Octahydro-coronan" führen:



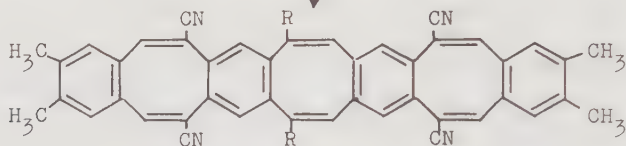
2.) Eine weitere Möglichkeit wäre die Umsetzung des 2,3,8,9-Tetra-(brommethyl)-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen mit Triphenylphosphin zum entsprechenden Phosphoniumsalz. Die anschließende Überführung des Salzes mit einer geeigneten Base ins Ylid und dessen Autoxidation bzw. Überführung des Tetraphosphoniumbromids in das Tetraphosphoniumperjodat und Oxidation des Ylides mit dem Perjodatanion könnte zum Ziel führen:



3.) Ein systematischer Aufbau des "Coronan", ausgehend entweder vom 2,3,8,9-Tetra-(cyanomethyl)-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen oder vom 2,3,8,9-Tetra-(cyanomethyl)-6,11-dicarbäthoxy-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen mit jeweils zwei Mol 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd:



R = H oder $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$



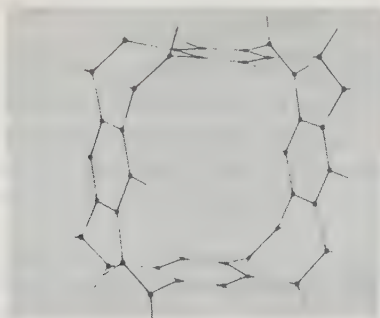
1. Veresterung
2. Hydrolyse
3. Decarboxylierung
4. radikalische Bromierung

$\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ (vgl.S.74)
 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (vgl.S.76)
 $- 4 \text{ CO}_2$ (vgl.S. 6)
 $+ 4 \text{ NBS}$ (vgl.S.30)



1. Wurtz-Fittig-Reaktion
oder
2. Phosphoniumsalz-Autoxidation
oder
3. Perjodatoxidation

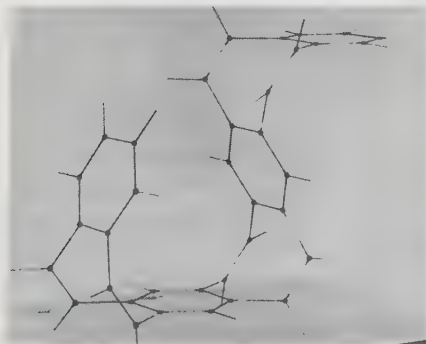
Aufgrund von Modellbetrachtungen über den Verlauf der beschriebenen Synthesewege gelangt man zu dem Ergebnis, daß neben dem "Coronan" (a) noch zwei weitere geometrische Isomere (b) und (c) entstehen können:



a)



b)

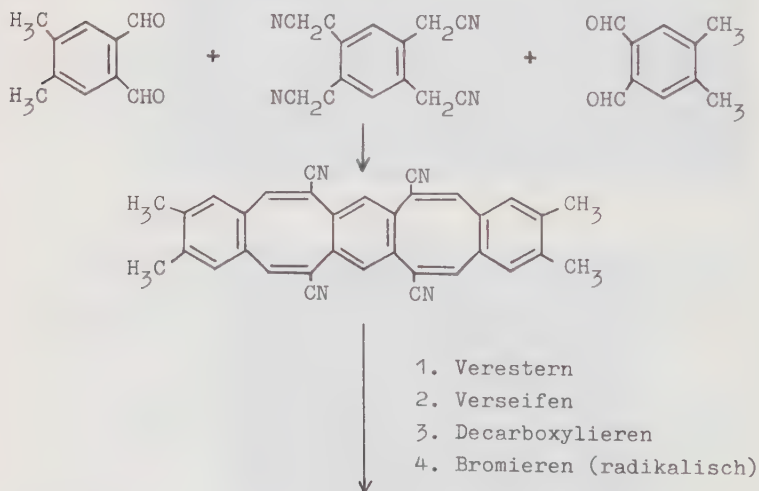


c)

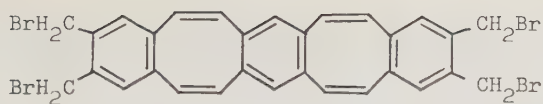
Dabei liegen die einzelnen 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraenglieder in der Wannenform vor, doch besteht die Möglichkeit einer all-trans- (b) bzw. cis,cis-trans-Verknüpfung (c) der einzelnen Ringglieder untereinander, während im Coronan eine all-cis-Verknüpfung erfüllt sein muß.

Wie H.J.Bestmann und H.Pfüller in neuester Zeit feststellten⁸⁹⁾, zeigen die durch Autoxidation von Bisglyliden dargestellten ungesättigten großen Ringe in überwiegenden Anteilen all-cis-Konfiguration, so daß die Bildung des Coronan bevorzugt verlaufen könnte.

4.) Ein weiteres sehr interessantes polycyclisches in sich geschlossenes Ringsystem stellt das Trimere des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen dar. Es könnte auf folgendem Wege zugänglich sein:



89) H.J.Bestmann und H.Pfüller, unveröffentlicht.



1. Wurtz-Fittig-Reaktion
oder
2. Phosphoniumsalz-
Autoxidation
oder
3. Perjodatoxidation

Dieses Tetrabromid könnte sich für den nachfolgenden Ringschluß aufgrund seiner Struktur besonders eignen.



D) EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Arbeitsmethodik in der Chemie der Phosphinalkylene

1. Darstellung von Phosphoniumsalzen

Triphenylphosphoniumsalze können durch Umsetzung äquimolekularer Mengen eines Alkylhalogenids mit Triphenylphosphin dargestellt werden. Weitere Möglichkeiten sind die Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Triphenylphosphin und Halogenwasserstoff bzw. mit Triphenylphosphoniumhalogeniden⁹⁰⁾ sowie von Olefinen mit Triphenylphosphin in Anwesenheit von wasserfreiem Halogenwasserstoff⁹¹⁾.

Die gebräuchlichsten Darstellungsmethoden aus Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphin erfolgen in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie z.B. Benzol, Toluol, Chloroform, Dimethylformamid u.a.^{25,69,92)} oder ohne Lösungsmittel durch Zusammengeben von Halogenid mit Triphenylphosphin^{25,93)}. Die Natur der Halogenverbindungen bestimmt weitgehend die Wahl der Reaktionsbedingungen.

Die entstehenden Salze werden mit Benzol und Äther gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert. Häufig ist es notwendig, die Phosphoniumsalze in einem gut lösenden Solvens aufzunehmen und mit Äther oder Essigester wieder auszufällen.

90) W.Sarnecki und H.Pommer, DBP 1046046.

91) H.Hoffmann, Chem.Ber. 94, 1331 (1961).

92) F.Kröhnke, Ber.dtsch.chem.Ges. 83, 293 (1950).

93) A.Michaelis und H.v.Soden, Liebigs Ann.Chem. 229, 295 (1885).

Vor der weiteren Verwendung müssen die Salze sorgfältig im Vakuum bei erhöhter Temperatur über Phosphor-pentoxid getrocknet werden, weil sie hygroskopisch sind bzw. bestrebt, Lösungsmittel zu binden.

1.1. (o-Methyl-benzyl)-triphenylphosphonium-
bromid⁶²⁾ (6)

Ansatz: 0,3 Mol o-Xylylbromid⁶¹⁾
0,33 Mol Triphenylphosphin und
350 ml Benzol

Am Rückfluß erhitzen, Reaktionszeit: 2 Stunden.
Das Salz fällt bereits nach ca. 15 Minuten aus.

Ausbeute: 126,0 g = 92,7 %
Fp: 265 - 266° C

Analyse: C₂₆H₂₄BrP (447,4)
Ber.: C 69,81 % H 5,41 % Br 17,86 %
Gef.: C 69,90 % H 5,32 % Br 17,80 %

1.2. trans-Stilben-o,o'-bis-(methyl-
triphenylphosphoniumbromid)

Ansatz: 0,0085 Mol trans-o,o'-Bis-(brommethyl)-
stilben
0,018 Mol Triphenylphosphin und
50 ml frisch dest. Dimethylformamid

Ölbadtemperatur: 150° C
Reaktionszeit: 3 Stunden
Das Salz fällt beim Abkühlen aus.

Ausbeute: 6,6 g = 87,6 %
Fp: 330° C

Analyse: C₅₂H₄₄Br₂P₂ (890,7)
Ber.: C 70,12 % H 4,98 % Br 17,95 %
Gef.: C 69,85 % H 5,75 % Br 17,99 %

1.3. Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphonium-
bromid) (16)

Ansatz: 0,0137 Mol o,o'-Bis-(brommethyl)-tolan
0,029 Mol Triphenylphosphin und
50 ml Methanol

Am Rückfluß erhitzen, Reaktionszeit: 30 Stunden.
Das Salz wird mit Äther ausgefällt.

Ausbeute: 12,0 g = 96 %
Fp: 312° C
Fp.Lit.: 316 - 318° C 67)

Analyse: C₅₂H₄₂Br₂P₂ (888,7)
Ber.: C 70,28 % H 4,76 % Br 17,99 %
Gef.: C 69,96 % H 5,08 % Br 17,89 %

1.4. Tolan-o,o'-bis-(methyl-triphenylphosphonium-
perjodat)

Ansatz: 0,022 Mol Natriumperjodat löst man in
100 ml Wasser und tropft
0,0092 Mol von 1.3., gelöst in 2,5 l Wasser,
unter Rühren zu.

Das Salz fällt sofort aus.

Ausbeute: 10,0 g = 97 %
Zersetzungspunkt: 145° C

1.5. (o-Brommethyl-benzyl)-triphenylphosphonium-
bromid⁶²⁾ (27)

Ansatz: 0,095 Mol o-Xylylenbromid⁵⁸⁾
0,105 Mol Triphenylphosphin und
400 ml Benzol

Am Rückfluß erhitzen, Reaktionsdauer: 8 Stunden.
Bereits nach 15 bis 20 Minuten fällt das Salz aus.

Ausbeute: 46,0 g = 92,1 %
Fp: 246 - 248° C
Fp.Lit.: 253 - 256° C

Analyse: $C_{26}H_{23}Br_2P$ (526,3)
Ber.: C 59,34 % H 4,41 % Br^- 15,19 %
Gef.: C 60,67 % H 4,73 % Br^- 15,58 %

1.6. Durol-1,2,4,5-tetra-(triphenylphosphonium-
bromid)⁽⁸⁸⁾ (66)

Ansatz: 0,076 Mol 1,2,4,5-Tetra-(brommethyl)-benzol⁽⁸⁷⁾
0,32 Mol Triphenylphosphin

werden unter N_2 -Atmosphäre in 273 g Acetylaceton gelöst und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Das Salz fällt nach kurzer Zeit als dicker Kristallbrei aus. Dieser wird abgesaugt und mit 3 x 300 ml abs. Äther gewaschen. Danach erfolgt Lösung des Salzes in abs. Äthanol und Köchen mit Aktivkohle. Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle wird ein Teil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer abgezogen, das Salz mit Aceton ausgefällt und nach dem Absaugen mit Aceton gewaschen.

Ausbeute: 103,0 g = 91,5 %
Fp: 298 - 299° C
Fp.Lit.: 300° C

Ergebnis der Titration: 20,87 % Br^-

1.7. Durol-1,2,4,5-tetra-(triphenylphosphonium-
perjodat)⁽⁶⁹⁾

Ansatz: 0,107 Mol Natriumperjodat löst man in
300 ml Wasser und unter Rühren werden
0,025 Mol 1.6., gelöst in 2 l heißem Wasser,
zugesezt. Das Perjodatsalz fällt sofort aus, wird
abgesaugt und mit viel Wasser und Äther gewaschen.

Ausbeute: 49,0 g = 97 %
Zersetzungspunkt: 128° C

2. Darstellung der Phosphinalkylene

Zur Gewinnung der Triphenylphosphinalkylene läßt man auf die Triphenylphosphoniumsalze geeignete Basen einwirken. Da die nicht resonanzstabilisierten Ylide empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser sind, muß unter Stickstoffschutz und völligem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden.

Folgende Methoden kommen zur Anwendung:

a) Natriumamidmethode²⁵⁾

Aus einer Bombe kondensiert man Ammoniak in ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlenkrohr. Dann wird die zur Umsetzung erforderliche Menge feingeschnittenes Natrium und einige Körnchen Eisen-III-nitrat als Katalysator hinzugegeben. Wenn die blaue Farbe der Lösung von Natrium in Ammoniak in das Grau des Natriumamids umgeschlagen ist, wird das sorgfältig getrocknete, fein pulverisierte Phosphoniumsalz zugegeben. Während und nach der Salzzugabe ist es vorteilhaft, intensiv mit einem Magnetrührer zu rühren, um eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen. Man läßt das Ammoniak über ein Quecksilberventil vollständig abdampfen und entfernt die noch verbliebenen Gasreste an einer Wasserstrahlpumpe. Der Rückstand wird mit 100 bis 200 ml eines abs. inerten Lösungsmittels durchgerührt und kurz aufgeköcht. Bei guter Löslichkeit des Ylides in dem betreffenden Solvens filtriert man über eine G₃-Fritte vom Ungelösten (Natriumhalogenid und nicht umgesetztes Phosphoniumsalz) ab. Schwer lösliche Ylide können in Suspension weiter verarbeitet werden.

b) Metallorganische Methode²³⁾

Hier dienen Phenyllithium oder Butyllithium in abs. Äther oder Tetrahydrofuran als ylidbildende Basen. Eine Suspension des fein gepulverten quartären Phos-

phoniumhalogenids in Äther wird mit einem Äquivalent der Base bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Das Ende der Reaktion erkennt man bei Verwendung von Phenyllithium mit Hilfe des Gilman-Testes⁹⁴⁾.

c) Dimethylsulfinat-Methode^{23,47,95,96)}

Die stöchiometrische Menge Natriumhydrid (in 50%iger Mineralölsuspension) wird auf einer Glasfritte durch mehrmaliges Waschen mit abs. Petroläther vom Mineralöl befreit und dann in das Schlenkrohr eingefüllt. Man gibt über Calciumhydrid getrocknetes Dimethylsulfoxid hinzu (50 ml Dimethylsulfoxid für 100 mMol Natriumhydrid), setzt einen Rückflußkühler mit Quecksilberventil auf und erwärmt das Gemisch langsam unter Rühren (magnetischer Rührer) auf 70 - 80° C. Nach ca. 45 Minuten ist die Wasserstoffentwicklung beendet. Die Lösung des entstandenen Dimethylsulfoxid-Anions wird in Eis gekühlt und die warme Lösung oder Suspension (ca. 50° C) des Phosphoniumsalzes in Dimethylsulfoxid zugegeben. Vor der weiteren Umsetzung wird das Reaktionsgemisch noch 10 bis 20 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt.

3. Autoxidation der Phosphinalkylene

Die Versuchsanordnung zur Autoxidation ist auf Seite 99 dargestellt.

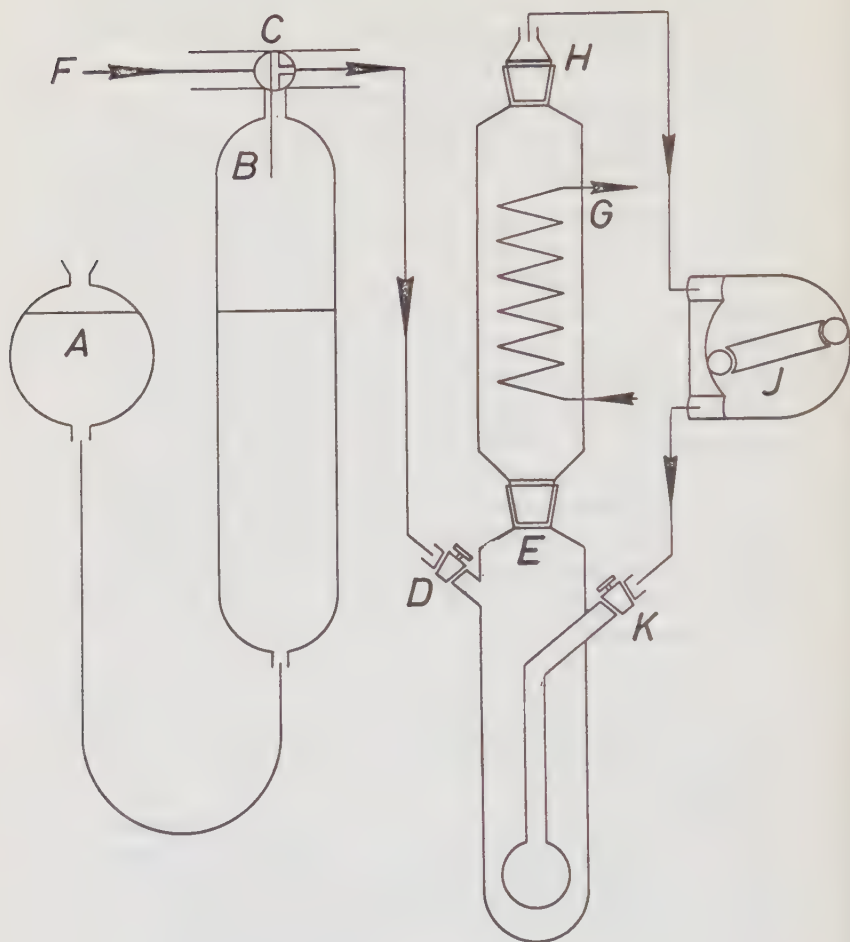
Die nach einer der unter 2. genannten Methoden erhaltene Ylidlösung befindet sich im Oxidationsschlenkrohr E, die Apparatur wird zunächst unter Stickstoffschutz zusammengesetzt, danach über D mit der Sauerstoffbürette B verbunden. Als Sperrflüssigkeit dient

94) H.Gilman und F.Schulze, J.Amer.chem.Soc. 47, 2002 (1925).

95) E.J.Corey und M.Chaikovsky, J.Amer.chem.Soc. 87, 1345 (1965).

96) B.D.Denney und J.Song, J.org.Chem. 29, 465 (1964).

Apparatur zur Autoxydation



A Niveaugefäß
B O₂-Vorratsbürette
C Dreiweghahn
D Anschluß d. O₂-Bürette
E Oxydationsgefäß

F Gaseinleitungsrohr
G Kühler
H Olive
I Pumpe
K Anschluß der Pumpe

Benzol. Vor Beginn der Autoxidation muß über die Hähne C und D für kurze Zeit Sauerstoff durch die Apparatur geleitet werden. Anschließend wird der Kreislauf bei K geschlossen und die Pumpe J in Betrieb gesetzt. Unterbleibt die Verdrängung des Schutzgases aus der Apparatur, so ist der für die Reaktion erforderliche Sauerstoff stark mit Stickstoff verdünnt, was zu einer Verlängerung der Oxidationszeiten führt. Der Sauerstoffverbrauch kann an der Eichskala von B abgelesen werden. Hierbei ist zu beachten, daß vor und nach der Reaktion bei gleicher Temperatur abgelesen wird. Die während der exothermen Oxidation entstehende Reaktionswärme kann durch Kühlen von E abgeführt werden.

Bei schwer löslichen Yliden, die in Suspension oxidiert werden, empfiehlt es sich, während der Autoxidation magnetisch zu rühren.

4. Nachweis von Triphenylphosphin⁷⁰⁾

Beim Arbeiten mit Triphenylphosphinalkylenen ist es häufig wichtig, rasch einen Nachweis auf Triphenylphosphin durchzuführen. Dies geschieht mit folgender Tüpfelreaktion: auf ein Stückchen Filterpapier gibt man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung, versetzt mit wenigen Tropfen einer 2%igen benzolischen Lösung von p-Nitro-benzylchlorid und erwärmt die Probe kurze Zeit im Trockenschrank auf 100-120° C. Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin bildet sich hierbei p-Nitro-benzyl-triphenylphosphoniumchlorid, aus dem nach Zersetzen mit 2 n Natronlauge das leuchtend rote Triphenylphosphin-p-nitro-benzylen entsteht, das an der Luft einige Minuten beständig ist.

II. 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen

5.1. 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien⁵⁷⁾ (2)

Ein 1/2 l-Dreihalskolben wird mit 150-200 ml abs. THF und 1,32 g (0,004 Mol) Tetraphenyläthylen⁹⁷⁾ beschickt. Gearbeitet wird unter Stickstoffatmosphäre. Man preßt 9,2 g (0,4 Mol) Natriumdraht in die Lösung und erzeugt durch Umschwenken eine dunkelrote Tetraphenyläthandinatiumlösung (TDNa), die auf -80°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt wird. Unter starkem Rühren werden 20,8 g (0,08 Mol) Xylylenbromid⁵⁸⁾, gelöst in 100 ml abs. THF, so zugetropft, daß die rote Farbe der TDNa-Lösung bestehen bleibt. Am Ende der Reaktion entfärbt man noch mit ein paar Tropfen Xylylenbromid. Es wird vom überschüssigen Natrium abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand nach dem Digerieren mit Wasser mit Äther aufgenommen, über MgSO_4 getrocknet, der Äther abgezogen und der farblose Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 4,1 g = 50 %

Sdp.: $115 - 125^{\circ}\text{C} / 0,01\text{ mm}$

Sdp.Lit.: $110 - 125^{\circ}\text{C} / 0,001\text{ mm}$

Fp.: $109 - 110^{\circ}\text{C}$

Fp.Lit.: $110-112^{\circ}\text{C}$

5.2. 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (3)

1,5 g (0,0072 Mol) von 5.1. werden in 60 ml abs. CCl_4 gelöst und mit 2,57 g (0,0144 Mol) N-Bromsuccinimid⁹⁸⁾ sowie 0,3 g Benzoylperoxid versetzt. Danach erhitzt man 45 Minuten am Rückfluß. Lebhaftes Aufschäumen zeigt den Beginn der Reaktion an. Nach Abkühlen auf ca. 40°C

97) J.F.Norris et.al., Chem.Ber. 43, 2958 (1910).

98) L.Horner und E.H.Winkelmann, Angew.Chem. 71, 349 (1959).

wird das auf der Lösung schwimmende Succinimid (1,38 g = 98 %) abgesaugt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g = 94,6 %
 Fp.: 186 - 187° C
 Fp.Lit.: 188,1 - 189° C ¹⁴⁾

Analyse: C₁₆H₁₄Br₂ (366,12)
 Ber.: C 52,49 % H 3,85 %
 Gef.: C 52,48 % H 3,82 %

NMR-Spektrum in CCl₄ mit TMS als inneren Standart:

3,15τ (m, 8 H, aromatische Protonen)
 4,65τ - 4,99τ { (4 Peaks, 2 H, CH }
 5,61τ - 6,67τ { (8 Peaks, 4 H, -CH₂) } ABX-Typ

5.3. 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (5)

2,0 g (0,0055 Mol) von 5.2., in 50 ml abs. DMSO gelöst, tropft man unter Rühren zu einer Suspension von 2,0 g (0,018 Mol) Kalium-tert.-butylat in 250 ml abs. DMSO und erwärmt anschließend 72 Stunden auf 50-60° C. Die Hälfte des DMSO wird abdestilliert, der Rest auf das gleiche Volumen Eiswasser gegossen, mit n-Hexan ausgeschüttelt und die vereinigten n-Hexan-Auszüge dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über N₂SO₄ zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert das Rohprodukt aus Äthanol um. Für Analysenzwecke muß noch über neutralem Al₂O₃/Aktivitätsstufe II und Petroläther als Laufmittel chromatographiert werden.

Ausbeute: 0,800 g (roh) = 71,9 %
 0,550 g (rein) = 49,4 %
 Fp.: 106 - 107° C
 Fp.Lit.: 106,8 - 108,1° C ¹³⁾

Die aufgenommenen IR- und NMR-Spektren sind mit den in der Literatur beschriebenen identisch.

6.1. o-Toluylo-tolyl-triphenylphosphin-
methylen (10)

Zu einer Suspension von 128,0 g (0,29 Mol) von 1.1. in 1300 ml abs. Benzol gibt man 220 ml einer ätherischen Phenyllithiumlösung⁹⁹⁾ (0,108 g $\text{LiC}_6\text{H}_5/\text{ml}$). Nach einstündigem Rühren wird die Ylidlösung durch Filtrieren mit einer Glasfritte vom Ungelösten (LiBr und nicht umgesetztes Salz) getrennt. Danach werden in der Siedehitze 22,0 g (0,145 Mol) o-Toluylsäurechlorid⁶³⁾ in 100 ml abs. Benzol der Ylidlösung unter Stickstoffschutz zugetropft, wobei die rote Farbe verschwindet. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Phosphoniumchlorid abgesaugt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum vertrieben, das zurückbleibende Öl in wenig heißem Essigester gelöst und mit Petroläther schwach gelbliche Kristalle ausgefällt.

Ausbeute: 60,0 g = 87 % bezogen auf das Ausgangssalz
Fp.: 175 - 176° C

Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{OP}$ (484,6)
Ber.: C 84,28 % H 6,03 %
Gef.: C 84,38 % H 6,13 %

IR-Spektrum (KBr):

2900 cm^{-1} (CH), 1470 cm^{-1} (C=O), 1440 cm^{-1} , 1110 cm^{-1}
und 995 cm^{-1} (P-C), 755 cm^{-1} (o-disubst.).

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,28 τ - 3,34 τ (m, 23 H, aromatische Protonen)
7,55 τ (s, 3 H, CH_3)
7,92 τ (s, 3 H, CH_3)

99) K.Ziegler, Liebigs Ann.Chem. 479, 147 (1930);
482, 185 (1931).

Das bei der Umsetzung anfallende Phosphoniumchlorid kann nach einmaligem Umfällen aus Chloroform/Äther zur erneuten Darstellung des Ylides eingesetzt werden.

6.2 o,o'-Dimethyltolan (11)

Nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum werden 60,0 g (0,12 Mol) von 6.1. im Kugelrohr im Wasserstrahlvakuum bis 200° C erhitzt. Das o,o'-Dimethyltolan beginnt bereits bei 120° C als schwach gelbes Öl überzugehen. Das bei der Pyrolyse mitgerissene Triphenylphosphin-oxid macht eine Hochvakuumdestillation erforderlich.

Ausbeute: 21,9 g = 86 %

Kp: o,o4 119 - 121° C

Kp.Lit.: o,75 138 - 142° C 100)

Analyse: C₁₆H₁₄ (206,3)

Ber.: C 93,28 % H 6,86 %

Gef.: C 92,89 % H 6,77 %

Molekulargewicht: Ber.: 206,29

Gef.: 203

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standart:

2,85τ - 2,97τ (m, 8 H, aromatische Protonen)

7,54τ (s, 6 H, CH₃)

6.3. cis-o,o'-Dimethylstilben (12)

In die nach der Dichtigkeitsprüfung kurze Zeit offen gehaltene Schüttelente bringt man 1,0 g 5 % Pd/BaSO₄ und fügt abs. Methanol zu, derart, daß der Katalysator vollständig bedeckt ist. Nach dem Vorhydrieren wird mit Stickstoff gespült und danach 12,0 g (0,06 Mol)

100) C.H.Colemann, W.H.Holst und R.D.Maxwell,
J.Amer.chem.Soc. 58, 2310 (1936).

o,o'-Dimethyltolan, in 150 ml abs. Methanol gelöst, in die Schüttelente gegeben. Man leitet Wasserstoff hindurch, bis der Stickstoff aus der Schüttelente und den Zuleitungen verdrängt ist. Es wird der Stand des Gases abgelesen und die Schüttelente in Gang gebracht. Nach ca. einer Stunde ist die für die partielle Hydrierung berechnete Menge Wasserstoff (1305 cm^3) aufgenommen. Danach filtriert man den Katalysator ab, vertreibt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert das Rohprodukt aus Methanol um.

Ausbeute: 8,0 g = 66,2 %
Fp.: 51 - 53° C
Fp.Lit.: 56,4° C (101)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (208,4)
Ber.: C 92,23 % H 7,74 %
Gef.: C 92,25 % H 7,81 %

Molekulargewicht: Ber.: 208,36
Gef.: 206,5

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,92 τ - 3,18 τ (m, 4 H, aromatische Protonen)
3,38 τ (s, 2 H, -CH=CH-)
7,78 τ (s, 6 H, CH_3)

6.4. trans-o,o'-Bis-(brommethyl)-stilben (14)

6,5 g (0,027 Mol) von 6.3. werden in 100 ml abs. CCl_4 gelöst und mit 9,6 g (0,054 Mol) N-Bromsuccinimid⁹⁸⁾ und Benzoylperoxid versetzt. Das Reaktionsgemisch erhitzt man vier Stunden am Rückfluß. Es wird auf ca. 40° C abgekühlt, das auf der Lösung schwimmende Succinimid (nahezu quantitativ) abgesaugt, das Lösungsmittel

101) J.Coops, G.J.Hoijtink, Th.E.Kramer und A.C.Faber, R. 72, 765 (1953).

im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende Öl aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,3 g = 33,8 %
Fp.: 180 - 181° C
Fp.Lit.: 180,5 - 181° C 102)

Analyse: C₁₆H₁₄Br₂ (366,1)
Ber.: C 52,49 % H 3,85 %
Gef.: C 52,90 % H 4,12 %

IR-Spektrum (KBr): 958 cm⁻¹ (-CH=CH-trans)

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standard:
2,34τ - 2,74τ (m, 10 H, -CH=CH- und aromat.Protonen)
5,19τ (s, 4 H, CH₂Br)

Molekulargewicht: Ber.: 366,12
Gef.: 353

7.1. o,o'-Bis-(brommethyl)-tolan (15)

Ansatz: 38,2 g (0,186 Mol) von 6.2.
65,9 g (0,372 Mol) N-Bromsuccinimid
300 ml abs. CCl₄

Durchführung wie unter 6.4. beschrieben.

Reaktionsdauer: 5 Stunden

Ausbeute: 29,0 g = 43 %
Fp.: 127 - 128° C
Fp.Lit.: 127 - 128° C 67)

Analyse: C₁₆H₁₂Br₂ (364,1)
Ber.: C 52,78 % H 3,32 %
Gef.: C 52,82 % H 3,41 %

102) E.D.Bergmann und Z.Pelchowicz, J.Amer.chem.Soc.
75, 4285 (1953).

7.2. Bis-trifluoressigsäureester des
o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan (22)

25,0 g (0,069 Mol) von 7.1. löst man in abs. Dioxan und versetzt es unter kräftigem Rühren mit 30,0 g (0,135 Mol) trifluoressigsäurem Silber¹⁰³⁾. Es tritt nach kurzer Zeit eine Trübung auf und nach halbstündigem Erhitzen am Rückfluß ist das gesamte Silberbromid als dunkler Niederschlag ausgefallen, der abgesaugt wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der zurückbleibende Ester aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 27,0 g = 85 %
Fp.: 90 - 91° C

Analyse: C₂₀H₁₂F₆O₄ (430,3)
Ber.: C 58,55 % H 2,95 %
Gef.: C 56,94 % H 3,23 %

Die wenig guten Werte der C-H-Analyse sind auf das Vorhandensein des Fluor zurückzuführen.

IR-Spektrum (KBr):

1770 cm⁻¹ (C=O); 1350 cm⁻¹ (C-F); 1210 cm⁻¹ (C-O);
1162 cm⁻¹ (C-O)

7.3. o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan (23)

16,0 g (0,037 Mol) von 7.2. werden in abs. Methanol gelöst und mit 4,0 g (0,074 Mol) Natriummethylat drei Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten folgt das Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Anschließend muß die ätherische Lösung mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel vertrieben und der

103) Org.Synth. Coll. Vol. IVp, 547.

Rückstand aus Benzol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 6,1 g = 73 %
Fp.: 130° C

Analyse: C₁₆H₁₄O₂ (238,3)
Ber.: C 80,65 % H 5,92 %
Gef.: C 80,88 % H 6,14 %

7.4. o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-stilben (24)

Ansatz: 4,4 g (0,019 Mol) von 7.3. in 60 ml abs.
Methanol
5 % Pd/BaSO₄ und
415 cm³ Wasserstoff

Hydrierungsdauer: 40 Minuten

Ausführung der Hydrierung wie unter 6.3. beschrieben.

Ausbeute: 3,8 g = 86 %
Fp.: 103 - 106° C

Analyse: C₁₆H₁₆O₂ (240,3)
Ber.: C 79,92 % H 6,71 %
Gef.: C 79,70 % H 6,93 %

Molekulargewicht: Ber.: 240,3
Gef.: 247,9

NMR-Spektrum in D₆-Aceton mit TMS als inneren Standart:

2,5τ - 3,15τ (m, 10 H, -CH=CH- und aromat.Protonen)
5,35τ (s, 4 H, CH₂)
5,81τ (s, 2 H, OH)
7,05τ (Signal für Wasser)
7,15τ (Signal für D₅-Aceton)

8.1. Umsetzung von (o-Brommethyl-benzyl)-triphenylphosphoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat

0,1 Mol von 1.5. suspendiert man in 500 ml abs. Benzol unter Stickstoffatmosphäre, setzt 0,1 Mol Kalium-tert.-butylat zu und rührt, bis die rote Ylidfarbe nach schwach gelb umschlägt; Reaktionsdauer 30 Stunden. Das ausgefallene Salz wird abgesaugt, in Chloroform gelöst, mit Wasser ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet, am Rotationsverdampfer ein Teil des Chloroforms abgezogen und mit Äther ausgefällt. Zur weiteren Reinigung kann das Phosphoniumsalz aus Methylenchlorid/Essigester umgefällt werden.

Ausbeute: 39,3 g = 89,4 %

8.2. Alkalische Hydrolyse des Salzes 8.1.

17,8 g (0,02 Mol) von 8.1. werden mit 10%iger Natronlauge vier Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit 350 ml Benzol, wäscht die vereinigten Benzolauszüge einmal mit Wasser und zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 , rotiert das Benzol ab und destilliert im Kugelrohr.

F r a k t i o n 1 : o,o'-Dimethyl-stilben (31)

Ausbeute: 0,090 g

Kp.: 0,05 100 - 125° C

Fp.: 75° C

IR-Spektrum (KBr):

3010 cm^{-1} (aromat. CH); 2920 cm^{-1} (CH_3);
1610 cm^{-1} (aromat. C=C); 964 cm^{-1} (-CH=CH-trans);
784 cm^{-1} (o-disubst.)

NMR-Spektrum in $CDCl_3$ mit TMS als inneren Standart:

2,69 τ - 3,4 τ (m, 10 H, -CH=CH- und aromat.Protonen)
7,62 τ (s, 6 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekülion $[M]^+$ bei m/e = 208

F r a k t i o n 2 : Polymerengemisch

Kp.: 0,05 200 - 260° C

Massenspektrum: Molekülion $[M]^+$

bei m/e = 312, 416 und 520

R ü c k s t a n d : Polymerengemisch

Massenspektrum: Molekülion $[M]^+$

bei m/e = 624, 728 und 832

9.1. 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-
-----cycloheptatrien (36)-----

Zu einer Lösung von 3,66 g (0,01 Mol) von 5.2. in 150 ml abs. Dimethylformamid werden 5,24 g (0,02 Mol) Triphenylphosphin gegeben und unter Rühren 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man 100 ml Dimethylformamid ab, läßt abkühlen und fällt mit Äther das Dimethylaminhydrobromid aus. Es wird abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl in Benzol gelöst. Mit Methyljodid läßt sich das Triphenylphosphin quantitativ als Methyl-triphenylphosphoniumjodid abtrennen. Das Salz wird abgesaugt und das Benzol abrotiert. Nach dem Umkristallisieren bleiben farblose Blättchen zurück.

Ausbeute: 1,8 g = 88,4 %

Fp.: 115 - 116° C

Fp.Lit.: 116° C ⁷³⁾

Analyse: C₁₆H₁₂ (204,27)

Ber.: C 94,13 % H 5,92 %

Gef.: C 94,26 % H 5,67 %

IR-Spektrum (KBr):

3000 cm⁻¹ (CH); 1630 cm⁻¹ (C=C); 1610 cm⁻¹ (aromat. C=C); 908 cm⁻¹ (exocycl. =CH)

MR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,51 τ - 2,82 τ (m, 8 H, aromatische Protonen)

3,21 τ (s, 2 H, -CH=CH-)

4,78 τ (s, 2 H, =CH₂)

Massenspektrum: Molekülion $[M]^+$ bei $m/e = 204$

Bei analoger Umsetzung ohne Zusatz von Triphenylphosphin entsteht ebenfalls 9.1.

Ansatz: 1,83 g (0,005 Mol) 5.2.

40 ml abs. Dimethylformamid

Reaktionszeit 48 Stunden, Reaktionstemperatur 153° C,
Aufarbeitung wie oben beschrieben.

Ausbeute: 0,420 g = 41,3 %

Schmelzpunkt und Spektren sind mit 9.1. identisch.

9.2. 1-Methyl-2,3,6,7-dibenz-2,6-cycloheptadien

Ansatz: 0,204 g (0,001 Mol) von 9.1. in 90 ml

abs. Methanol

5 % Pd/Aktivkohle

44,8 cm³ Wasserstoff

Hydrierungsdauer: 2 Stunden

Ausführung der Hydrierung wie unter 6.3. beschrieben.

Ausbeute: 0,165 g = 81,0 %

Kp.: 0,8 129 - 130° C

Kp.Lit.: 0,5 118° C ¹⁴⁾

Analyse: C₁₆H₁₆ (208,30)

Ber.: C 92,26 % H 7,74 %

Gef.: C 92,20 % H 7,75 %

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,93 τ (m, 8 H, aromatische Protonen)

5,6 τ (qu, 1 H, Ringprotonen)

6,89 τ (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Ringprotonen)

8,36 τ (s, 3 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekölion $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 208$

9.3. Reaktion von 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien mit Triphenylphosphin

Ansatz: 1,83 g (0,005 Mol) 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien

2,62 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin

100 ml abs. Xylol

Reaktionszeit 48 Stunden, Reaktionstemperatur 148° C.

Es werden zwei Produkte isoliert:

a) (o-Methyl-benzyl)-triphenylphosphoniumbromid

Das ausgefallene Salz wird abgesaugt und aus Methanol/Äther umgefällt.

Ausbeute: 0,4 g

Fp.: 260° C

Fp.Lit.: 265 - 266° C (62)

IR- und NMR-Spektrum sind mit dem unter 1.1. dargestellten Salz identisch.

Massenspektrum: Molekölion $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 366$

b) Ein bei 120-130° C bei 0,01 mm destillierbarer, noch nicht aufgeklärter Kohlenwasserstoff.

III. 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien

10.1. 4,5-Dimethyl-3,6-dihydro-phthalsäure-
dimethylester (40)

250,0 g (1,76 Mol) des käuflichen Acetylendicarbon-
säuredimethylester und 150,0 g (1,83 Mol) 2,3-Dimethyl-
butadien-(1,3)¹⁰⁴⁾ löst man in einem Liter Benzol,
kocht fünf Tage am Rückfluß, zieht das Lösungsmittel
ab und destilliert das Rohprodukt im Kugelrohr
(Kp. $0,004$ 96-100° C). Der Ester ist aus Petroläther
umkristallisierbar.

Ausbeute: 382,0 g = 96,9 %
Fp.: 73 - 74° C
Fp.Lit.: 75 - 76° C 74)

Analyse: $C_{12}H_{16}O_4$ (224,26)
Ber.: C 64,27 % H 7,19 %
Gef.: C 64,05 % H 7,17 %

NMR-Spektrum in $CDCl_3$ mit TMS als inneren Standart:

6,39 τ (s, 6 H, $COOCH_3$)
7,21 τ (m, 4 H, Ringprotonen)
8,41 τ (s, 6 H, CH_3)

10.2. 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester (41)

Zu 130,0 g (0,58 Mol) von 10.1., gelöst in 500 ml Xylol,
werden 156,0 g (0,64 Mol) Chloranil gegeben und 10 Stun-
den am Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur
abkühlen, filtriert vom entstandenen Tetrachlorhydro-
chinon ab, macht mit verd. Natronlauge alkalisch und
schüttelt mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge
werden mit einer gesättigten Natriumchloridlösung ge-
waschen, über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel am

104) Org. Synth. Coll. Vol.III, 312 (1962).

Rotationsverdampfer abgezogen und anschließend das Rohprodukt im Kugelrohr (Kp. $0,002$ $110-115^{\circ}$ C) destilliert. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wird der Diester analysenrein.

Ausbeute: $115,0$ g = $86,1$ %
Fp.: $48 - 50^{\circ}$ C
Kp.: $0,002$ $110-115^{\circ}$ C
Kp.Lit.: 3 $141-148^{\circ}$ C ⁷⁵⁾

Analyse: $C_{12}H_{14}O_4$ (222,24)
Ber.: C $64,85$ % H $6,35$ %
Gef.: C $64,72$ % H $6,31$ %

IR-Spektrum (KBr):
 1720 cm^{-1} (C=O); 1300 cm^{-1} und 1137 cm^{-1} (C-O);
 1600 cm^{-1} (C=C)

NMR-Spektrum in $CDCl_3$ mit TMS als inneren Standart:
 $2,68\tau$ (s, 2 H, aromatische Protonen)
 $6,26\tau$ (s, 6 H, $COOCH_3$)
 $7,78\tau$ (s, 6 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekülion $[M]^+$ bei $m/e = 222$.

10.2.1. 4,5-Dimethyl-phthalsäureanhydrid (43)

Zunächst werden $22,2$ g ($0,1$ Mol) 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester in Methanol gelöst und mit verd. Natronlauge vier Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisieren $14,7$ g = $77,5$ % 4,5-Dimethyl-phthalsäure, die gleich als Rohprodukt mit Acetanhydrid umgesetzt werden.

Ansatz: $14,0$ g ($0,072$ Mol) 4,5-Dimethyl-phthalsäure
 $7,5$ g ($0,074$ Mol) Acetanhydrid

Reaktionszeit 5 Stunden, Reaktionstemperatur 140° C.
Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten und

wäscht nacheinander mit Wasser, kalter gesättigter Sodalösung und wieder mit Wasser. Der Rückstand wird in Essigester gelöst, mit Aktivkohle gekocht und über einen Heißwassertrichter die Aktivkohle abfiltriert. Das Anhydrid erhält man in farblosen Kristallen.

Ausbeute: 9,55 g = 76,6 %
Fp.: 209° C
Fp.Lit.: 210° C 75)

10.3. 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol (44)

In einem 2 l-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr) läßt man 66,6 g (0,33 Mol) 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester in 180 ml abs. Äther zu einer Suspension von 20,0 g (0,53 Mol) gepulvertem Lithiumalanat in 950 ml abs. Äther so zutropfen, daß der Äther schwach siedet. Nach der Zugabe wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann kühlt man mit Eis/Kochsalz und versetzt unter Rühren so lange mit Eiswasser, wie noch Wasserstoff entwickelt wird, sodann mit 20%iger Schwefelsäure, wobei sich der Aluminiumhydroxidniederschlag löst. Es wird im Scheidetrichter getrennt, noch dreimal ausgeäthert, die organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand kristallisiert aus Benzol in farblosen Kristallen.

Ausbeute: 42,2 g = 85,1 %
Fp.: 96 - 97° C
Fp.Lit.: 99° C 76)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,11)
Ber.: C 72,26 % H 8,49 %
Gef.: C 71,94 % H 8,59 %

IR-Spektrum (KBr):

3100 cm^{-1} und 1070 cm^{-1} (OH); 1420 cm^{-1} (C-O)

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

3,0 τ (s, 2 H, aromatische Protonen)

5,5 τ (s, 4 H, CH_2)

6,32 τ (s, 2 H, OH)

7,84 τ (s, 6 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekulation $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 166$

10.4. 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (45)

60,0 g (0,36 Mol) 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol, in 240 ml 48%iger wäßriger HBr gelöst, werden auf 10-20° C gekühlt und unter Schütteln und Kühlen setzt man portionsweise 120 ml konz. H_2SO_4 zu. Anschließend wird 20 Stunden im Ölbad auf 100-110° C erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit drei Liter Wasser und schüttelt mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden zweimal mit Wasser gewaschen, dann mit einer NaHCO_3 -Lösung und schließlich mit einer gesättigten NaCl-Lösung. Man trocknet über Na_2SO_4 , zieht den Äther ab und kristallisiert aus Benzol um.

Ausbeute: 90,4 g = 85,8 %

Fp.: 118° C

Fp.Lit.: 120° C (76)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (292,04)

Ber.: C 41,13 % H 4,14 %

Gef.: C 41,35 % H 4,16 %

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,92 τ (s, 2 H, aromatische Protonen)

5,46 τ (s, 4 H, CH_2)

7,82 τ (s, 6 H, CH_3)

10.5. 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclo-
octadien (46)

In einem 1/2 l-Dreihalskolben werden 4,6 g (0,2 Mol) Natrium granuliert. Unter Stickstoff wird das Toluol dekantiert und das Natrium mit abs. THF toluolfrei gewaschen. Danach setzt man 200 ml abs. THF zu, löst 1,2 g (0,0036 Mol) Tetraphenyläthylen, wobei sofort die rote Farbe der TDNa-Lösung auftritt, kühlt dann auf - 80° C (Aceton/Trockeneis) und tropft unter starkem Rühren 8,76 g (0,033 Mol) von 10.4. so zu, daß die rote Farbe bestehen bleibt. Umsetzungsdauer: 20 Stunden. Nach Beendigung der Umsetzung wird die Lösung mit ein paar Tropfen 10.4. entfärbt, vom nicht umgesetzten Natrium dekantiert, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand mit Wasser digeriert. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet über Na₂SO₄, zieht den Äther ab und destilliert im Kugelrohr (Kp._{0,01} 140-160° C). Der Kohlenwasserstoff läßt sich aus Äthanol umkristallisieren; es entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 2,2 g = 55,6 %
Fp.: 238-240° C

Analyse: C₂₀H₂₄ (264,31)
Ber.: C 90,85 % H 9,15 %
Gef.: C 90,65 % H 9,14 %

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standart:

3,17τ (s, 4 H, aromatische Protonen)
7,07τ (s, 8 H, CH₂)
7,87τ (s, 12 H, CH₃)

Massenspektrum: Molekülion [M]⁺ bei m/e = 264

Eine zweite Fraktion folgt beim Destillieren bei Kp._{0,01} 250-270° C. Es ist das 2,3,8,9,14,15-Hexamethyl-(a,e,i)-tribenzocyclododecatrien, das aus

Äthanol umkristallisierbar ist.

Ausbeute: 0,6 g = 14,4 %
Fp.: 285 - 290° C

Analyse: C₃₀H₃₀ (396,62)
Ber.: C 90,85 % H 9,15 %
Gef.: C 90,72 % H 9,26 %

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standart:
2,87τ (s, 6 H, aromatische Protonen)
7,03τ (s, 12 H, CH₂)
7,72τ (s, 18 H, CH₃)

Massenspektrum: Molekülion [M]⁺ bei m/e = 396

10.5.1. Bromierung von 10.5. mit N-Bromsuccinimid

Ansatz: 1,98 g (0,0075 Mol) 2,3,8,9-Tetramethyl-
(a,e)-dibenzocyclooctadien (10.5)
7,98 g (0,0449 Mol) N-Bromsuccinimid
0,40 g Benzoylperoxid
120 ml abs. CCl₄

Nach einigen Minuten rückfließenden Kochens tritt unter Aufschäumen die Reaktion ein. Danach kocht man noch eine halbe Stunde, kühlt auf ca. 50° C ab und saugt das Succinimid (4,3 g = 98 %) ab, vertreibt das Lösungsmittel und kristallisiert aus Cyclohexan um. Kein scharfer Schmelzpunkt; aufgrund des NMR-Spektrums handelt es sich um ein Gemisch zweier oder mehrerer Substanzen.

IV. 2,3,8,9-Tetracarbomethoxy-(a,e)-dibenzocyclooctadien

11.1. 4,5-Bis-(brommethyl)-phthalsäure-
dimethylester (50)

22,2 g (0,1 Mol) 4,5-Dimethyl-phthalsäuredimethylester - gelöst in 130 ml abs. CCl_4 - werden mit 35,6 g (0,2 Mol) NBS und 1 g Benzoylperoxid versetzt und 2 1/2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das auf der Lösung schwimmende Succinimid (nahezu quantitativ) wird abgesaugt, der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und die ölig anfällende Substanz aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 18,8 g = 49,6 %

Fp.: 92 - 93° C

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4$ (380,06)

Ber.: C 37,92 % H 3,18 %

Gef.: C 37,99 % H 3,19 %

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,24 τ (s, 2 H, aromatische Protonen)

3,38 τ (s, 4 H, CH_2)

6,11 τ (s, 6 H, CH_3)

11.2. 2,3,8,9-Tetracarbomethoxy-(a,e)-dibenzo-
cyclooctadien (51)

Ansatz: 4,0 g (0,0105 Mol) von 11.1.

3,0 g (0,1300 Mol) Natrium

1,2 g (0,0036 Mol) Tetraphenyläthylen

150 ml abs. THF

Reaktionsbedingungen und -verlauf wie unter 10.5. angegeben, Umsetzungsdauer ca. 25 Stunden.

Nach Beendigung der Reaktion wird das THF abdestilliert, mit Wasser versetzt und kräftig zur Abtrennung der anorganischen Bestandteile geschüttelt. Nach dem Absaugen des Tetraesters trocknet man über P_2O_5 im Vakuum und

destilliert im Kugelrohr. Umkristallisiert wird aus Äthanol.

Ausbeute: 1,74 g = 75 %
Fp.: 196 - 198° C

Analyse: C₂₄H₂₄O₈ (440,46)
Ber.: C 65,45 % H 5,49 %
Gef.: C 65,42 % H 5,40 %

IR-Spektrum (KBr):

1710 cm⁻¹ (C=O); 1680 cm⁻¹ (C=C); 1280 cm⁻¹ und
1130 cm⁻¹ (C-O); 890 cm⁻¹ (1,2,4,5-tetrasubst.)

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standart:

2,58 τ (s, 4 H, aromatische Protonen)
6,14 τ (s, 12 H, CH₃)
6,82 τ (s, 8 H, CH₂)

Massenspektrum: Molekülion [M]⁺ bei m/e = 440

V. Derivate des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen

12.1. 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol (53)

Eine Mischung von 50,0 g (0,171 Mol) 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol und 27 g (0,42 Mol) Kaliumcyanid, gelöst in 1,2 l 80%igem Alkohol, wird 18 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Äthanol entfernt man durch Destillation, gießt den Rückstand auf Eis und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherauszüge werden mit Wasser und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und der Äther abgezogen. Der Rückstand ist aus CCl₄ umkristallisierbar.

Ausbeute: 13,3 g = 42,2 %
Fp.: 127 - 129° C

Analyse: $C_{12}H_{12}N_2$ (184,24)

Ber.: C 78,23 % H 6,56 % N 15,21 %

Gef.: C 78,60 % H 6,54 % N 14,92 %

IR-Spektrum (KBr): 2240 cm^{-1} (C $\equiv$ N)

NMR-Spektrum in $CDCl_3$ mit TMS als inneren Standart:

2,82 τ (s, 2 H, aromatische Protonen)

6,36 τ (s, 4 H, CH_2)

7,79 τ (s, 6 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekulation $[M]^+$ bei $m/e = 184$

12.2. 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd (54)

8,76 g (0,03 Mol) 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol, in 50 ml abs. Chloroform gelöst, werden zu einer Lösung von 9,0 g (0,06 Mol) Trimethylaminoxid in 70 ml abs. Chloroform unter Rühren zugetropft, anschließend in das gleiche Volumen 2 n HCl gegossen und geschüttelt. Nach der Phasentrennung wäscht man mit einer gesättigten $NaHCO_3$ -Lösung, trocknet über $MgSO_4$ und vertreibt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der ölige Rückstand kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0,75 g = 15,5 %

Fp.: 68 - 69° C

Fp.Lit.: 68 - 69° C ¹⁰⁵⁾

Analyse: $C_{10}H_{10}O_2$ (162,12)

Ber.: C 74,06 % H 6,22 %

Gef.: C 74,38 % H 6,29 %

IR-Spektrum (KBr):

1680 cm^{-1} (C=O); 1275 cm^{-1} und 1182 cm^{-1} (C-O)

105) F.Weygand, Chem.Ber. 80, 398 (1947).

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

- 1,02 τ (s, 2 H, CH)
- 2,20 τ (s, 2 H, aromatische Protonen)
- 7,63 τ (s, 6 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekülion $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 164$

12.2.1. 4,5-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-
phthalsäureanhydrid⁸²⁾ (56)

41,0 g (0,5 Mol) 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)¹⁰⁴⁾ und
49,0 g (0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid löst man in 0,5 l
Benzol und läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur mit auf-
gesetztem Hg-Ventil stehen. Farblose Nadeln können an-
schließend abgesaugt werden.

Ausbeute: 89,0 g = 99 %
Fp.: 78° C
Fp.Lit.: 78° C

Das IR-Spektrum ist mit dem in der Literatur beschrie-
benen identisch.

12.2.2. 4,5-Dimethyl-1,2-bis-(hydroxymethyl)-
cyclohexen-(4)⁸³⁾ (57)

In einem 2 l-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler,
Tropftrichter, CaCl_2 -Rohr) werden zu einer Suspension
von 23,0 g (0,6 Mol) Lithiumalanat in 1 l abs. Äther
unter Rühren 80,0 g (0,45 Mol) 12.2.1., gelöst in
150 ml abs. Äther, so zugetropft, daß der Äther schwach
siedet. Nach Beendigung der Zugabe wird noch eine Stun-
de am Rückfluß erhitzt und danach 12 Stunden bei Raum-
temperatur gerührt. Weiterer Reaktionsverlauf wie
unter 10.3. angegeben.

Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand aus
Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 70,0 g = 92,6 %
Fp.: 71 - 72° C
Fp.Lit.: 72 - 73° C

Analyse: C₁₀H₁₈O₂ (170,25)
Ber.: C 70,55 % H 10,71 %
Gef.: C 70,66 % H 10,39 %

12.2.3. 4,5-Dimethyl-cyclohexen-(4)-1,2-bis-
----- (hydroxymethyl)-ditosylat (58) -----

In einem 1/2 l-Dreihalskolben (Rührer, Tieftemperatur-thermometer, Tropftrichter und CaCl₂-Rohr) werden zu 167,0 g (0,88 Mol) p-Toluolsulfochlorid, in 350 ml abs. Pyridin gelöst, unter starkem Rühren 65,0 g (0,38 Mol) von 12.2.2. bei - 10° C langsam zugetropft, das in 220 ml abs. Pyridin gelöst wurde. Es wird weitergerührt, bis die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, und dann über Nacht stehen gelassen. Danach gießt man auf fein zerstoßenes Eis und säuert mit 25%iger Schwefelsäure an. Das ausgefallene Ditosylat wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 150,0 g = 85 %
Fp.: 137° C

Analyse: C₂₄H₃₀O₆S₂ (478,64)
Ber.: C 60,23 % H 6,31 %
Gef.: C 60,10 % H 5,91 %

IR-Spektrum (KBr): 1360 cm⁻¹ und 1178 cm⁻¹ (O-SO₂)

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standart:
2,4 τ (AB-Spektrum, 8 H, aromatische Protonen des Tosylrestes)
6,1 τ (d, 4 H, CH₂)
7,55 τ (s, 6 H, CH₃ der Tosylreste)
7,62 τ - 8,25 τ (m, 6 H, Cyclohexenring-Protonen)
8,53 τ (s, 6 H, CH₃ des Cyclohexenringes)

12.2.4. 4,5-Dimethyl-1,2-bis-(brommethyl)-
cyclohexen-(4)(59)

47,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dimethyl-cyclohexen-(4)-1,2-bis-(hydroxymethyl)-ditosylat und 20,9 g (0,24 Mol) Lithiumbromid werden in 1 l warmen abs. Diäthylketon gelöst und 1 1/2 Stunden gerückflußt. Nach ca. zehn Minuten beginnt sich das Lithiumtosylat abzuscheiden. Nach dem Abkühlen saugt man ab, destilliert das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung je dreimal gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit wird im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 26,0 g = 87,7 %

Kp.: 0,05 109 - 111° C

Analyse: $C_{10}H_{16}Br_2$ (296,07)

Ber.: C 40,71 % H 5,47 %

Gef.: C 40,97 % H 5,52 %

NMR-Spektrum in $CDCl_3$ mit TMS als inneren Standart:

6,65 τ (d, 4 H, CH_2)

7,75 τ - 8,10 τ (m, 6 H, Ringprotonen)

8,41 τ (s, 6 H, CH_3)

12.2.5. 4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-
phthalaldehyd

8,2 g (0,063 Mol) 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran, 9,8 g (0,120 Mol) 2,3-Dimethylbutadien-(1,3)¹⁰⁴, 12 ml Dioxan, 5,7 ml Wasser und ca. 0,3 g Hydrochinon werden in einem Bombenrohr (100 ml) in einem Aceton/Trockeneis-Bad aufgeschlämmt. Das Rohr wird in eine Stahlbombe überführt, innerhalb 30 Minuten auf 200° C erhitzt und eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kann das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand unter Stickstoff im Hochvakuum destilliert werden.

Ausbeute: 7,5 g = 71,7 %

Kp.: 0,1 68 - 70° C

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

0,16 τ (s, 2 H, CH)

7,52 - 8,03 τ (m, 6 H, Ringprotonen)

8,39 τ (s, 6 H, CH_3)

Der Aldehyd polymerisiert nach kurzer Zeit. Es ist nicht möglich, ihn längere Zeit zu lagern. Er muß im Bedarfsfall frisch dargestellt, nur einmal - möglichst schnell - destilliert und anschließend sofort verarbeitet werden.

12.3. 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-
dibenzocyclooctatetraen (60)

2,76 g (0,015 Mol) 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol und 2,76 g (0,016 Mol) 4,5-Dimethyl-o-phthalaldehyd werden in 40 ml abs. Äthanol gelöst, und unter Rückfluß und Rühren tropft man 5,5 ml 10%ige Natriumäthylat-Lösung zu. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkel und bald beginnt sich eine weiße Substanz abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Eis gekühlt, danach abgesaugt und mit kaltem Äthanol gewaschen. Die Substanz ist aus Äthanol umkristallisierbar.

Ausbeute: 2,3 g = 49,5 %

Fp.: 268 - 270° C

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (310,4)

Ber.: C 85,13 % H 5,85% N 9,03 %

Gef.: C 84,99 % H 6,01% N 9,30 %

IR-Spektrum (KBr):

2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$);
895 cm^{-1} (1,2,4,5-tetrasubst.)

NMR-Spektrum in CDCl_3 mit TMS als inneren Standart:

2,56 τ (s, 2 H, Ring B)
2,96 τ (s, 2 H, Ring C)
3,18 τ (s, 2 H, Ring A)
7,86 τ (s, 12 H, CH_3)

Massenspektrum: Molekülion $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 310$

12.4. 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicarbäthoxy-(a,e)-
dibenzocyclooctatetraen (61)

Eine Lösung von 1,0 g (0,0032 Mol) 12.3. in 50 ml abs. Äthanol wird mit Chlorwasserstoff bis zur Hitze behandelt und weitere fünf Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man vom ausgefallenen Ammoniumchlorid ab und vertreibt den Alkohol im Vakuum. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Wasser und 10%iger Sodalösung sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die neutrale Fraktion, die aus der ätherischen Phase gewonnen wird, ist eine farblose kristalline Substanz, die aus Äthanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0,9 g = 69,3 %
Fp.: 280 - 281° C

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (404,51)
Ber.: C 77,20 % H 6,97 %
Gef.: C 77,53 % H 6,58 %

IR-Spektrum (KBr):

1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1100 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$);
800 cm^{-1} (1,2,4,5-tetrasubst.)

Massenspektrum: Molekülion $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 404$

12.5. 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocycloocta-
tetraen-6,11-dicarbonsäure (62)

0,8 g (0,0023 Mol) von 12.4., gelöst in 20 ml Äthanol, werden mit 12 ml 20%iger Natronlauge sieben Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Äther ausgeschüttelt, um noch nicht umgesetzten Ester zu entfernen. Die alkalische Lösung gießt man langsam in gekühlte verd. Salzsäure, wobei sich ein fester Körper abscheidet, der abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0,55 g = 79,6 %
Fp.: 340 - 345° C

Analyse: C₂₂H₂₀O₄ (348,4)
Ber.: C 75,84 % H 5,79 %
Gef.: C 75,37 % H 5,98 %

IR-Spektrum (KBr):

3500 cm⁻¹ und 2450 cm⁻¹ (OH); 1700 cm⁻¹ (C=O);
1190 cm⁻¹ (C-O)

NMR-Spektrum in CDCl₃ mit TMS als inneren Standart:

2,24τ }
3,12τ } (je s, 2 H, olefinische und aro-
3,22τ } matische Protonen)
5,8 τ (Wasser in D₂O, OH-Protonen sind verdeckt)
7,03τ (D₅O)
7,92τ (s, 12 H, CH₃)

Massenspektrum: Molekülion [M]⁺ bei m/e = 348

VI. Umsetzungen mit 1,2,4,5-Tetramethylbenzol

13.1. Reaktion des 1,2,4,5-Tetra-(brommethyl)-benzol mit Natrium

Ansatz: 13,5 g (0,03 Mol) 1,2,4,5-Tetra-(brommethyl)-benzol⁸⁷⁾

20,1 g (0,91 Mol) Natrium

3,3 g (0,01 Mol) Tetraphenyläthylen

1,0 l abs. THF

Durchführung der Umsetzung wie unter 10.5. angegeben. Nach dem Digerieren mit Wasser bleibt ein Rückstand, der mit Äther nicht extrahierbar ist. Es wird abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet.

Fp.: $> 375^{\circ} C$

Durch Chromatographieren mit Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II und Benzol/Cyclohexan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel und anschließende Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G - Platten) können zwar verschiedene Fraktionen erhalten werden, doch erweisen sie sich durchweg als polymere Produkte.

Der Beweis wird mit Hilfe der entsprechenden Spektren geführt.

13.2. Autoxidation des Benzol-1,2,4,5-tetramethylen-triphenylphosphoran

Ansatz: 75,0 g (0,05 Mol) Durol-1,2,4,5-tetra-(triphenylphosphoniumbromid)

5,0 g (0,24 Mol) NaH

2,24 l (1 Mol) Sauerstoff

300 ml abs. DMSO

Darstellung des Methylsulfinyl-carbanions wie unter 2.c) beschrieben. Nach Zugabe des Phosphoniumsalzes und Ylidbildung wird wie unter 3. angegeben autoxiert. Die Reaktion ist exotherm. Die Sauerstoffauf-

nahme beträgt 85,9 % = 1920 ml. Die Ylidfarbe dunkelrot schlägt nach braun um. Bei der Aufarbeitung kann neben Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid kein weiteres Produkt einheitlicher Konsistenz isoliert werden. Es handelt sich um polymeres Material, was auch mittels Chromatographie (Säule und Dünnschicht) nicht identifiziert werden kann.

13.3. Oxidation des Benzol-1,2,4,5-tetramethylen-
triphenylphosphoran mit Perjodat

49,0 g (0,0238 Mol) Durol-1,2,4,5-tetra-(triphenylphosphoniumperjodat) werden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von 2,5 g (0,108 Mol) Natrium in 350 ml abs. Äthanol bei $5-10^{\circ}\text{C}$ gegeben. Es bildet sich sofort die rote Ylidlösung, die nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur nach schwach gelb umschlägt. Das Äthanol wird abrotiert und mit Petroläther der Rückstand extrahiert, um vom Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Bei der anschließenden Säulenchromatographie mit Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II und Benzol/Cyclohexan im Verhältnis 1:1 als Laufmittel werden mehrere Fraktionen isoliert, die als polymere Substanzen identifiziert werden.

IR-Spektrum (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O)
 965 cm^{-1} (CH=CH-trans)

13.4. Reaktion von Benzol-1,2,4,5-tetramethylen-
triphenylphosphoran

a) mit o-Phthalaldehyd

Eine Mischung von 75,0 g (0,05 Mol) Durol-1,2,4,5-tetra-(triphenylphosphoniumbromid) und 13,4 g (0,1 Mol) o-Phthalaldehyd, gelöst in 800 ml abs. Dimethylformamid, werden auf 90°C erwärmt und unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 8,4 g (0,2 Mol) Lithium-

äthylat in 100 ml abs. Äthanol langsam (5 Stunden) zugetropt. Nach beendeter Zugabe und Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man 100 ml Wasser zu, schüttelt mit Äther aus, wäscht die Ätherauszüge mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über MgSO_4 und zieht den Äther ab. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und das Triphenylphosphin mit Methyljodid abgetrennt. Mit Hilfe der Säulenchromatographie von Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II und Benzol/Cyclohexan 1:1 als Laufmittel werden mehrere Fraktionen isoliert, die alle polymeren Charakter haben.

b) mit o-Toluylaldehyd

15,08 g (0,01 Mol) Durol-1,2,4,5-tetra-(triphenylphosphoniumbromid) werden in 100 ml abs. THF suspendiert und unter N_2 -Atmosphäre die berechnete Menge Lithiumbutylat zugesetzt. Die dunkelrote Ylidfarbe ist nach dem Zutropfen von 4,8 g (0,04 Mol) o-Toluylaldehyd, gelöst in 50 ml abs. THF, verschwunden. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückfluß und Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gelbliche Niederschlag abgesaugt und aus Methanol/Äther umgefällt.

Ausbeute: 6,5 g = 39,4 %
Fp.: 310 - 320° C

IR-Spektrum (KBr): 1440 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} und 995 cm^{-1}
(P-C); 1105 cm^{-1} (C-O)

Wird die Ylidbildung mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak vorgenommen, erhält man - wenn auch in sehr geringen Ausbeuten - das 1,2,4,5-Tetra-o-tolyliden-durol (72a).

Ansatz: 30,16 g (0,02 Mol) Durol-1,2,4,5-tetra-
(triphenylphosphoniumbromid)
2,02 g (0,088 Mol) Natrium
9,6 g (0,08 Mol) o-Toluylaldehyd
300 ml abs. Benzol

Reaktionsverlauf wie unter 2.a) beschrieben. Danach wird der o-Toluyllaldehyd unter Rühren zugetropft und 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom Unlöslichen ab und setzt der benzolischen Lösung Methyljodid zu. Das ausgefallene Methyl-triphenylphosphoniumjodid (8,5 g) wird abgesaugt, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers löst man in Benzol und chromatographiert über eine Säule (0,70 m lang, 13 mm Ø) mit Al_2O_3 /Aktivitätsstufe II mit Benzol/Cyclohexan 1:1 als Laufmittel. Die Substanz ist aus Methanol umkristallisierbar.

Ausbeute: 0,12 g = 1,13 %
Fp.: 170 - 175° C

IR-Spektrum (KBr):

2950 cm^{-1} (C-H); 1620 cm^{-1} (C=C); 960 cm^{-1} (CH=CH-trans); 800 cm^{-1} (1,2,4,5-tetrasubst.); 745 cm^{-1} (o-disubst.)

Massenspektrum: Molekülion $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 542$

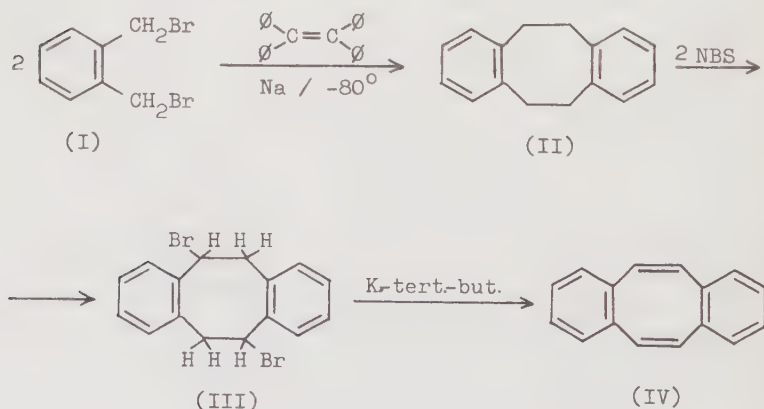
An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank ab-
statten, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit
behilflich waren. Es sind dies: Herr Dr. Geibel,
Herr Dr. Haag, Herr Günthner und Fräulein Schmidt,
die die NMR-, IR- und Massenspektren aufnahmen,
sowie Frau Brotanek und Herr Zankel, die die C-H-
Analysen ausführten.

E) ZUSAMMENFASSUNG

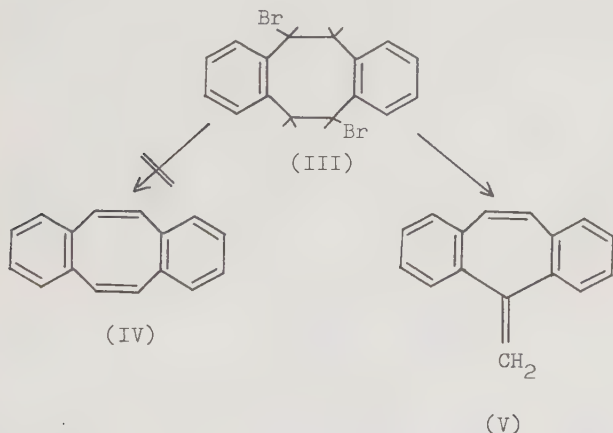
Mit der vorliegenden Arbeit sollten Voraussetzungen geschaffen werden, die die Synthese eines in sich geschlossenen polycyclischen Ringsystems ermöglichen. Aus diesem Grund mußte das bereits bekannte (a,e)-Dibenzocyclooctatetraen durch gezielte Synthesen in den Stellungen 2, 3, 8 und 9 des Ringsystems substituiert werden. Gleichzeitig wurde versucht, neue Synthesewege zu finden bzw. die bisher bekannten Darstellungsmethoden zu verbessern.

Zusammenfassend werden die wesentlichsten Synthesewege dargestellt:

1.) Ausgehend von der radikalischen Dimerisierung des o-Xylylenbromid (I) zum 1,2,5,6-Dibenz-1,5-cyclooctadien (II) entsteht durch anschließende Bromierung mit N-Bromsuccinimid das 3,7-Dibrom-1,2,5,6-dibenz-1,5-cyclooctadien (III), welches mit Hilfe von Kalium-tert.-butylat einer Dehydrobromierung unterworfen wird. Diese Reaktion führt zum 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraen (IV):

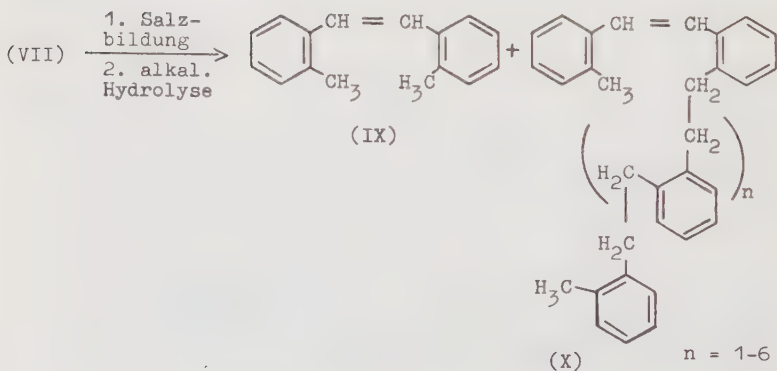
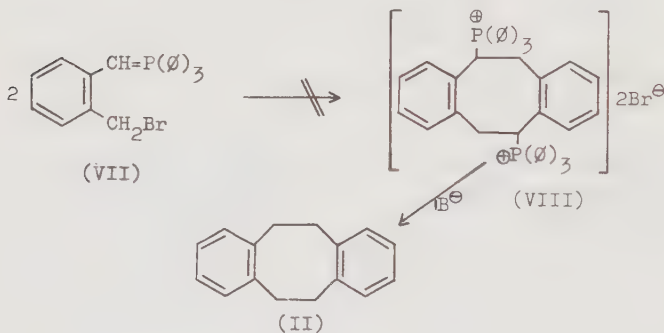
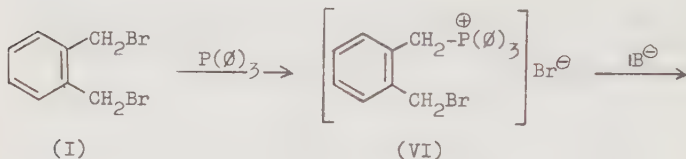


Bei Verwendung von Triphenylphosphin in Dimethylformamid führt die heterolytische Spaltung der C-Br-Bindung von (III) zur Bildung eines Carboniumions, das sich sekundär in einer Ringverengungsreaktion stabilisiert. Es entsteht statt des 1,2,5,6-Dibenzocyclo-octatetraen (IV) das 1-Methylen-2,3,6,7-dibenz-2,4,6-cycloheptatrien (V):

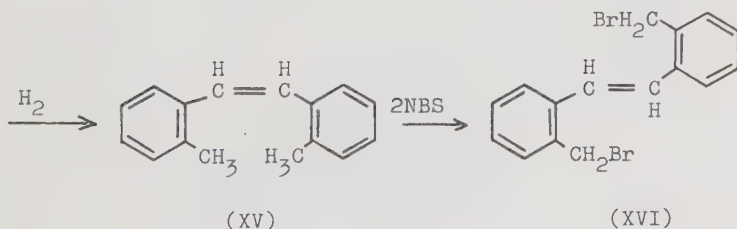
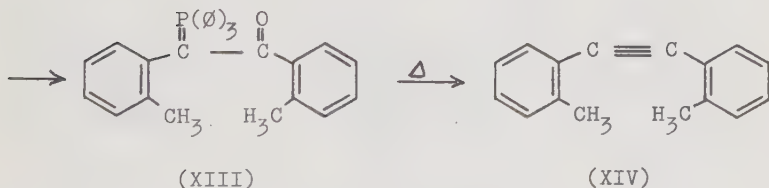
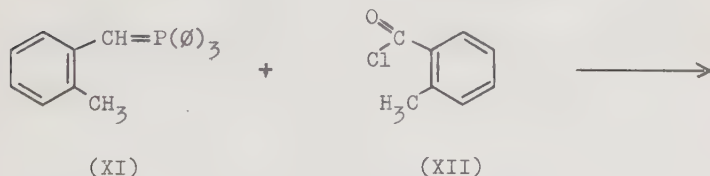


2.) Bei der Umsetzung des o-Xylylenbromid (I) mit einem Mol Triphenylphosphin entsteht (o-Brommethyl-benzyl)-triphenylphosphoniumbromid (VI). Das Salz wird mit Kalium-tert.-butylat in das (o-Brommethyl)-benzylidientriphenylphosphoran (VII) übergeführt und durch doppelte C-Alkylierung sollte in einer Ringschlußreaktion das cyclische Phosphoniumsalz (VIII) erhalten werden, dessen alkalische Hydrolyse unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das 1,2,5,6-Dibenz-1,5-

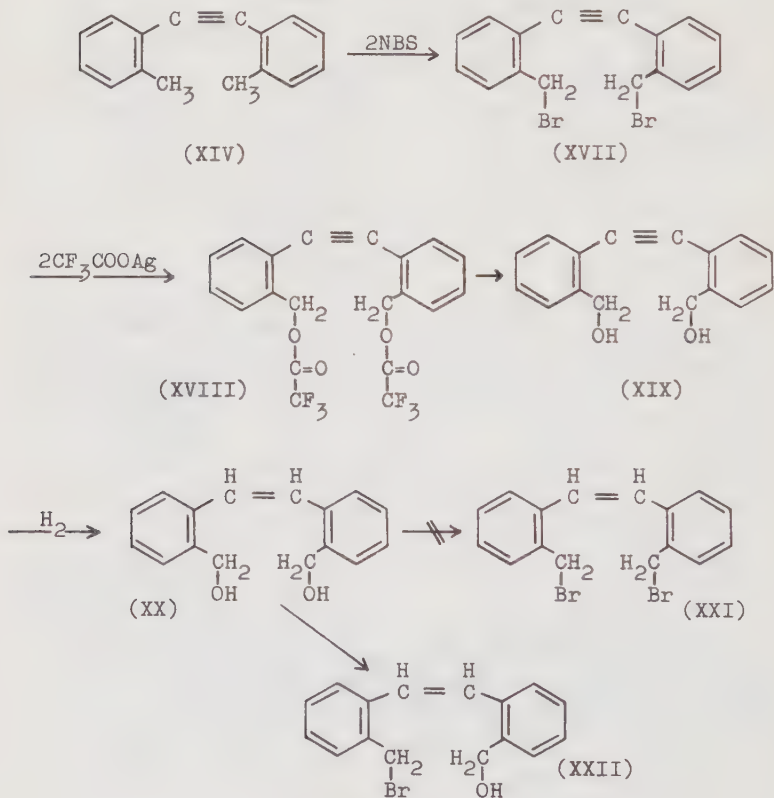
cyclooctadien (II) liefern sollte. Erhalten wird jedoch ein Salzgemisch, das der alkalischen Hydrolyse unterworfen wird. Man isoliert o,o'-Dimethylstilben (IX) und höhere Kohlenwasserstoffe (X):



3.) Bei der Umsetzung von Methyl-benzyliden-triphenylphosphoran (XI) mit o-Toluylsäurechlorid (XII) gewinnt man das o-Toluylo-toluyl-triphenylphosphinmethylen (XIII), das durch Pyrolyse in das o,o'-Dimethyltolan (XIV) und durch katalytische Hydrierung in das cis-o,o'-Dimethylstilben (XV) übergeführt wird. Die anschließende radikalische Allylbromierung mit N-Bromsuccinimid zum entsprechenden Bromderivat des o,o'-Dimethylstilben verläuft jedoch unter Isomerisierung zur trans-Form. Das trans-o,o'-Bis-(brommethyl)-stilben (XVI) ist für einen Ringschluß nicht verwendbar.

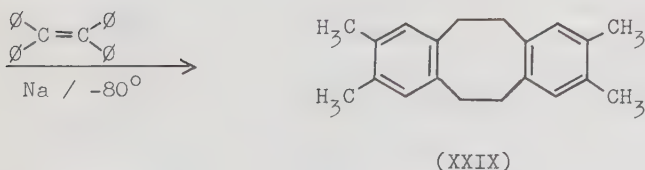
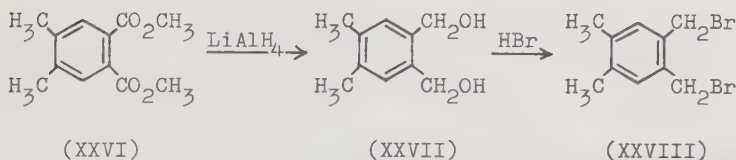
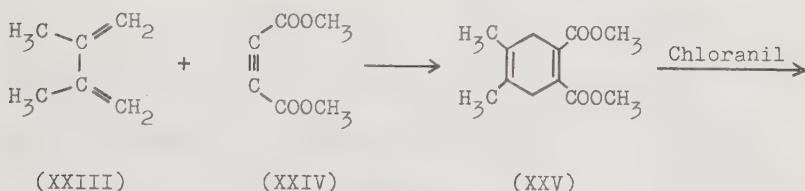


4.) Ausgehend vom o,o'-Dimethyltolan (XIV) konnte noch ein weiterer Syntheseweg beschriftet werden, der über das o,o'-Bis-(brommethyl)-tolan (XVII), den Bis-trifluoressigsäureester des o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan (XVIII) und über das o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-tolan (XIX) zum cis o,o'-Bis-(hydroxymethyl)-stilben (XX) führte. Die Bromierung von (XX) unter Erhalt der C=C-Doppelbindung brachte nicht das cis o,o'-Bis-(brommethyl)-stilben (XXI), sondern das o-Brommethyl-o'-hydroxymethyl-stilben (XXII):

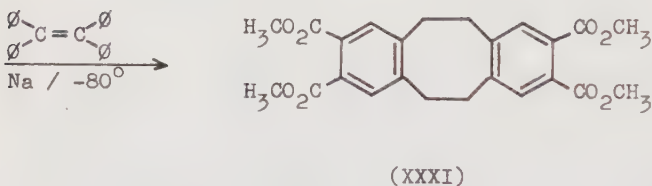
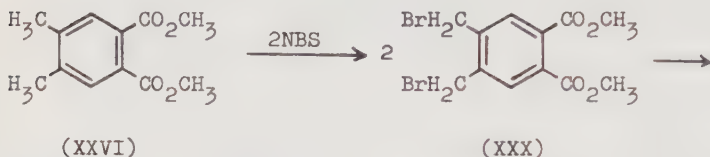


Substituierte Dibenzocyclooctadiene

5.) Durch die Diels-Alder-Reaktion von 2,3-Dimethylbutadien-1,3 (XXIII) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (XXIV) wurde 4,5-Dimethyl-3,6-dihydrophthalsäuredimethylester (XXV) dargestellt. Nach der Oxidation von (XXV) gelangt man über das 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-4,5-dimethylbenzol (XXVII) durch Bromierung zum 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (XXVIII). Dieses läßt sich durch eine Wurtzsche Synthese mit Tetraphenyläthandinatium (TDNa) in das 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctadien (XXIX) überführen:



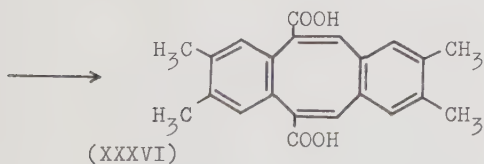
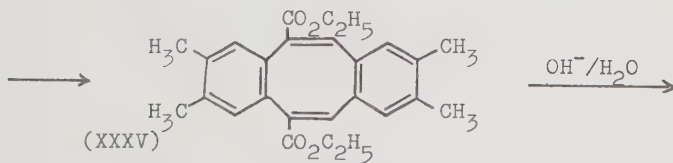
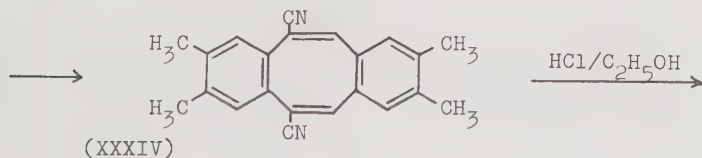
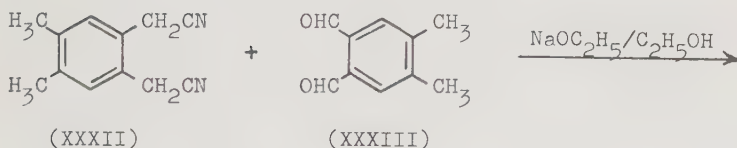
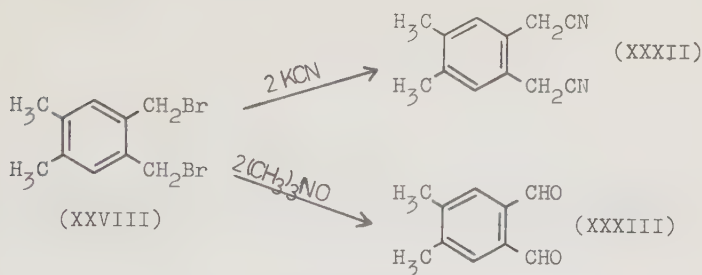
6.) Durch Bromierung von 4,5-Dimethyl-phthalsäure-dimethylester (XXVI) mit N-Bromsuccinimid entsteht 4,5-Bis-(brommethyl)-phthalsäuredimethylester (XXX). Nach einer Wurtzischen Synthese mit TDNa erhält man das 2,3,8,9-Tetracarbmethoxy-(a,e)-dibenzocyclooctadien (XXXI):



Substituierte Dibenzocyclooctatetraene

7.) Das 1,2-Bis-(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (XXVIII) wird einmal mit Kaliumcyanid zum 1,2-Bis-(cyanomethyl)-4,5-dimethylbenzol (XXXII) umgesetzt und zum anderen mit wasserfreiem Trimethylaminoxid in den 4,5-Dimethylo-phthalaldehyd (XXXIII) übergeführt. Durch Kondensation von (XXXII) und (XXXIII) entsteht das 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicyano-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen (XXXIV). Die anschließende Veresterung führt zum 2,3,8,9-Tetramethyl-6,11-dicarbäthoxy-(a,e)-dibenzocyclo-

octatetraen (XXXV) und die nachfolgende Hydrolyse zur 2,3,8,9-Tetramethyl-(a,e)-dibenzocyclooctatetraen-6,11-dicarbonsäure (XXXVI):



L e b e n s l a u f

Rainer Gras,

geboren am 18. Juli 1939 in Leipzig als Sohn des Bankangestellten Otto Gras und seiner Ehefrau Johanna, geb. Lippert.

Vom September 1945 bis Juli 1953 besuchte ich in Leipzig die Richard-Wagner-Grundschule und anschließend die Richard-Wagner-Oberschule, an der ich im Juli 1957 die Reifeprüfung ablegte. Die Ergänzungsprüfung zum Leipziger Abitur bestand ich im März 1958 in Hof.

Im Sommersemester 1958 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im November 1962 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann führte ich von Januar 1966 bis Juli 1967 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
